

UNIVERSITY OF ILLINOIS
AT CHICAGO
801 S. MORGAN
CHICAGO, IL 60607



Digitized by the Internet Archive
in 2025

QD

1

A716

Ser. 9

v. 13-14

JAN.-FEB;

JULY-AUG,

1920

PER

X
JANVIER-FÉVRIER 1920

NEUVIÈME SÉRIE
des ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

151
ANNALES
DE CHIMIE

PAR MM.

A. HALLER, CH. MOUREU

TOME XIII

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS, VI^e

Ce Recueil paraît tous les mois.

Depuis le 1^{er} janvier 1914 les *Annales de Physique et de Chimie* sont scindées en deux publications mensuelles distinctes, les *Annales de Physique* et les *Annales de Chimie*, chacune des deux publications devant former annuellement deux volumes.

Prix de l'abonnement annuel de chaque publication

France 32 fr. | Union postale 35 fr.

**Prix spécial pour les abonnements mixtes
aux deux publications :**

France 60 fr. | Union postale 65 fr.

PRIX DES COLLECTIONS

Des Annales de Physique et de Chimie

2^e Série (1816-1840) (*rare*). L'Éditeur en possède quelques exemplaires pour lesquels il traite de gré à gré.

3 ^e Série (1841-1863) avec les Tables	<i>rare</i>
4 ^e Série (1864-1873) avec la Table	400 fr.
5 ^e Série (1874-1883) avec la Table	400
6 ^e Série (1884-1893) avec la Table	400
7 ^e Série (1894-1903) avec la Table	400
8 ^e Série (1904-1913)	400

Prix des Tables vendues séparément :

3 ^e Série, 2 ^e volume seulement (tomes XXXI à LXIX)	10 fr.
4 ^e Série, 1 volume.	10
5 ^e Série, 1 volume.	10
6 ^e Série, 1 volume.	10
7 ^e Série, 1 volume.	10

Les auteurs des Mémoires reçoivent gratuitement 50 tirages à part avec la pagination des ANNALES. Ils ne peuvent en faire tirer un plus grand nombre, même à leurs frais, sauf lorsqu'il s'agit de thèse. En aucun cas, les tirages à part ne peuvent être mis dans le commerce.

ANNALES
DE CHIMIE

NEUVIÈME SÉRIE
des ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

ANNALES
DE CHIMIE

PAR MM.

A. HALLER, CH. MOUREU

TOME XIII

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS, VI^e

ANNALES DE CHIMIE

SYNTHÈSE BIOCHIMIQUE DES DISACCHARIDES : GLUCOBIOSES, GALACTOBIOSES

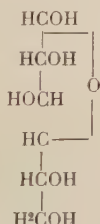
PAR M. EMILE BOURQUELOT

INTRODUCTION

I. — Le glucose et les sucres qui lui sont analogues : *galactose*, *mannose*, pour ne citer que les plus connus, constituent le groupe des *aldohexoses*. Ce sont des alcools polyvalents possédant en outre une fonction aldéhydique ⁽¹⁾.

La combinaison d'un de ces sucres avec lui-même, laquelle constitue un hexobiose, peut donc être considérée comme un

(1) Dans la formule stéréochimique admise à l'heure actuelle, formule oxydique de Tollens, on considère que cette fonction aldéhydique est engagée dans une combinaison avec la fonction alcoolique du quatrième atome de carbone. Cette combinaison a pour résultat de rendre asymétrique l'atome de carbone du groupe réducteur des sucres et de supprimer une fonction alcoolique de la molécule.



Adoptant cette manière de voir, nous remplaçons dans ce qui va suivre, l'expression « fonction aldéhydique » par celle de « groupe réducteur » et nous considérons les aldohéxoses comme tétravalents.

glucoside d'alcool ; et comme plusieurs de ces combinaisons que nous connaissons : gentiobiose, cellobiose, maltose sont hydrolysées par des ferments contenus dans l'émulsine ou dans la levure basse desséchée, on pouvait espérer réaliser la synthèse biochimique de ces hexobioses à l'aide des mêmes produits fermentaires.

Cette réalisation, ou plutôt la preuve de cette réalisation devait présenter des difficultés particulières qu'un peu de réflexion permettait de prévoir.

II. — On a vu que le glucose peut donner naissance avec la glycérine, par exemple, en raison du caractère trivalent de cet alcool, à plusieurs glucosides. Ici, le glucose considéré comme alcool étant tétravalent, le nombre des combinaisons possibles avec lui-même est, à cause de cela, beaucoup plus grand.

Mais ce n'est pas tout. La synthèse biochimique des glucosides d'alcools a conduit à l'obtention de deux séries de ces composés, suivant qu'on a employé comme agent de synthèse l'émulsine (glucosidase β) ou la levure basse séchée (glucosidase α) : 1° les glucosides β qui résultent de l'union du glucose β ($\alpha_D = + 20^\circ$) avec l'alcool ; 2° les glucosides α qui proviennent de l'union du glucose α ($\alpha_D = + 109^\circ$) avec l'alcool.

Tous ces glucosides peuvent être considérés comme des éthers-oxydes dans lesquels il y a combinaison de la fonction alcool avec le groupe réducteur des glucoses, de sorte qu'ils ne sont pas réducteurs.

De même, pour les glucobioses cités plus haut, l'une des molécules de glucose joue le rôle d'alcool et l'autre molécule celui du glucose dans les glucosides d'alcools ; mais alors, le groupe réducteur de la première reste libre et il communique à l'éther formé ses propriétés réductrices.

Il faut admettre d'ailleurs, d'après ce que l'on sait de l'éthérification en général et de la synthèse des glucosides d'alcools en particulier, que c'est principalement la fonction

alcool primaire du glucose jouant le rôle d'alcool, qui, dans une opération synthétique, doit entrer en réaction.

Ceci posé, et en tenant compte du fait que les deux glucoses α et β se trouvent ensemble dans la solution aqueuse de glucose ordinaire, on comprend, même en supposant la non-intervention des fonctions alcooliques secondaires, qu'on puisse aboutir par synthèse biochimique à plusieurs glucobioses réducteurs différents, par exemple à ceux que représente le tableau suivant, dans lequel on imagine que les glucoses de la première colonne réagissent par leur groupe réducteur et ceux de la deuxième par leur fonction alcool primaire.

Groupe réducteur		Fonction alcool primaire
glucose β	+	glucose β
glucose β	+	glucose α
glucose α	+	glucose β
glucose α	+	glucose α

Quant aux glucobioses non réducteurs, ils résultent sans doute de l'union du groupe réducteur de l'une des molécules de glucose avec le groupe réducteur de l'autre molécule. Il doit également en exister plusieurs; mais on n'en connaît actuellement qu'un seul, le *tréhalose*.

Les autres aldohexoses; galactose, mannose, etc., se présentent aussi sous les deux formes β et α ; ils doivent également fournir plusieurs bioses réducteurs et non réducteurs.

III. — Une autre question, dont il faut se préoccuper ici, plus encore que dans les synthèses biochimiques des glucosides d'alcools exposées antérieurement, est celle de la multiplicité des enzymes spécifiques qui existent dans les produits fermentaires employés.

Ainsi, en ce qui concerne la synthèse des glucosides d'alcools, il est établi que deux enzymes seulement sont à envisager: l'un, qui a été appelé *glucosidase* β , et qui provient des amandes, effectue la synthèse de tous les alcoolgluco-

sides β et les hydrolyse ; l'autre, appelé *glucosidase* α , et qui se trouve dans la levure basse séchée, effectue la synthèse et l'hydrolyse de tous les alcoolglucosides α .

Mais, pour les glucobioses, il paraît bien, en se basant sur nos connaissances actuelles, que c'est un enzyme particulier, différent des précédents qui effectue l'hydrolyse de chacun d'eux et, par conséquent, doit pouvoir en déterminer la synthèse : *gentiobiase* et *cellobiase*, par exemple, pour le gentiobiose et le cellobiose. Or, ces deux enzymes accompagnent la glucosidase β dans le produit des amandes qui en renferme encore d'autres.

Il est évident que cette multiplicité des enzymes, aussi bien que la multiplicité des combinaisons qui peuvent prendre naissance du fait des quatre fonctions alcool des aldohexoses, sont un obstacle à l'obtention biochimique de corps isolés. Elles expliquent toutes les contradictions que l'on remarque dans les travaux effectués jusqu'à ce jour sur la synthèse chimique et biochimique des glucobioses, travaux dans lesquels les produits obtenus seulement à l'état amorphe n'étaient que des mélanges complexes.

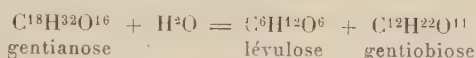
I. — Synthèse biochimique de glucobioses à l'aide de l'émulsine.

A. — SYNTHÈSE BIOCHIMIQUE DU GENTIOBIOSE.

Le premier hexobiose dont la synthèse biochimique a été réalisée est le *gentiobiose*. Ce sucre, qui a pour formule $C_{12}H_{22}O_{11}$, donne par dédoublement 2 molécules de glucose. Il a été découvert en 1901 par Em. Bourquelot et H. Hérissey ⁽¹⁾ qui l'ont obtenu au cours de l'hydrolyse incomplète du

⁽¹⁾ Recherches sur le gentianose (*Ann. Chim. Phys.*, 7^e série, XXVII, novembre 1902). — Les sucres de la poudre et de l'extrait de gentiane : préparation du gentiobiose en partant de ces médicaments (*J. Ph. Ch.*, 6^e série, XVI, p. 513, 1902).

gentianose, hexotriose contenu dans la racine fraîche de gentiane : le gentianose traité par l'invertine à la température ordinaire ou par l'acide sulfurique très dilué (2 p. 1000) à l'ébullition, se scinde, en effet, en lévulose d'une part et en gentiobiose d'autre part.



Ce dernier sucre est à son tour hydrolysé en glucose, si on le traite par l'acide sulfurique à 3 p. 100 bouillant ou par l'émulsine des amandes qui contient une gentiobiase.

En raison de cette dernière propriété, il a paru intéressant, la réversibilité des actions fermentaires étant déjà démontrée pour certains enzymes, d'essayer si on n'obtiendrait pas la synthèse du gentiobiose en faisant agir l'émulsine sur du glucose en solution aqueuse concentrée (¹).

Expériences préliminaires. — Avant de procéder à une expérience en grand, on a fait les essais suivants, portant sur de petites quantités de matières.

I. — Une solution aqueuse contenant, dans 100 cm³, sensiblement 40 g. de glucose, 2 g. de phénol et 0 g., 40 d'émulsine a été abandonnée pendant 68 jours à la température du laboratoire. A ce moment, la rotation du mélange ($l = 2$) avait passé de + 39°32' à + 36°52'. Diminution de la rotation : 2°40'.

II. — Une solution aqueuse contenant, dans 100 cm³, sensiblement 40 g. de glucose, un excès de thymol pulvérisé et 0 g., 40, d'émulsine a été abandonnée à la température du laboratoire pendant 28 jours. La rotation du mélange a passé de + 40°24' à + 37°4'. Diminution de la rotation : 3°20'.

(¹) EM. BOURQUELOT, H. HÉRISSEY et J. COIRRE : Synthèse biochimique d'un sucre du groupe des hexobioses : le gentiobiose (*J. Ph. Ch.*, 7^e série, VIII, p 441, 1913).

III. — Une solution aqueuse contenant, dans 100 cm³, environ 40 g. de glucose et 0 g., 40 d'émulsine a été additionnée de toluène en excès, puis abandonnée à la température du laboratoire pendant 37 jours. La rotation a passé de + 42°38' à + 38°26'. Diminution de la rotation : 4°12'.

IV. — Une solution aqueuse contenant, pour 100 cm³, sensiblement 50 g. de glucose et 0 g., 40 d'émulsine, a été additionnée de toluène en excès, puis abandonnée à la température du laboratoire pendant 38 jours. La rotation a passé de + 50°40' à + 44°36'. Diminution de la rotation : 6°4'.

V. — Une solution aqueuse contenant, pour 100 cm³, environ 50 g. de glucose et 0 g., 30 d'émulsine a été additionnée de toluène en excès, puis abandonnée pendant 82 jours à la température du laboratoire. La rotation a passé de + 52°8' à + 45°20'. Diminution de la rotation : 6°48'.

Ainsi, sous l'influence de l'émulsine il s'est produit, dans tous les cas, une réaction caractérisée par la diminution de la rotation droite initiale.

Pour étudier cette réaction, on a soumis les solutions aux traitements suivants :

Ces solutions sont d'abord distillées à sec au bain marie bouillant pour détruire le ferment et chasser les antiseptiques. Ensuite on dissout les résidus dans l'eau de façon à amener la teneur en sucre à 10 g. pour 100 cm³ environ, après quoi on ajoute de la levure de bière haute. Une fois la fermentation terminée, on constate que les solutions, encore légèrement dextrogynes, sont restées réductrices.

Par chauffage avec l'acétate de phénylhydrazine, on observe la formation d'une osazone soluble à chaud, précipitable par refroidissement. En outre, sous l'influence de l'acide sulfurique dilué, à la température du bain-marie bouillant, on voit s'accroître la rotation droite de la liqueur, en même temps que son pouvoir réducteur ; il en est de même par action de l'émulsine

L'examen de mélanges témoins, c'est-à-dire de mélanges

dans lesquels on n'a pas ajouté d'émulsine, ne donne lieu à aucune de ces observations.

Il suit de là que, dans ces expériences, il se produit, par synthèse biochimique, sous l'influence de l'émulsine, un ou plusieurs polyoses réducteurs, non fermentescibles par la levure de bière haute, hydrolysables par les acides minéraux étendus et bouillants ainsi que par l'émulsine des amandes.

Le gentiobiose et le cellobiose rentrent dans ce groupe de sucres. L'indice de réduction hydrolytique ⁽¹⁾ trouvé est intermédiaire entre ceux de ces deux composés, se rapprochant davantage de celui du gentiobiose, comme le montre l'essai suivant que nous donnons à titre d'exemple.

Une des solutions accusait, après fermentation, une rotation de $+6'$: elle contenait, pour 100 cm^3 , 0 g., 610 de sucre réducteur exprimé en glucose. Après hydrolyse par l'acide sulfurique bouillant à 3 p. 100, la rotation était devenue $+60'$ et la liqueur contenait 1 g., 104 de sucre réducteur. Il s'était donc fait 0 g., 494 de sucre réducteur pour une augmentation de $54'$ de la rotation droite. L'indice de réduction serait donc de 549 (calculé pour le gentiobiose : 480 environ et pour le cellobiose : 777 environ).

Expériences définitives. — A la suite de ces résultats encourageants, plusieurs expériences ont été faites sur de grandes quantités de matières, et l'on a réussi à obtenir du gentiobiose à l'état de pureté. Voici, en détail, l'une de ces expériences.

1000 cm^3 d'une solution contenant 50 g. de glucose anhydre pour 100 cm^3 ($\alpha = +50^{\circ}30'$ pour $l = 2$) ont été additionnés

⁽¹⁾ Poids en milligrammes de sucres réducteurs exprimés en glucose, formés dans 100 cm^3 , sous l'action du ferment, pour un changement de rotation de 1° , observé à l'aide du tube de 2 décimètres (Voir *J. Ph. Ch.*, 7^e série, t. II, p. 241, 16 septembre 1910). Cette définition peut s'appliquer à l'action hydrolysante d'un acide dilué.

de 5 g. d'émulsine d'amande et de 5 cm³ de toluène, puis abandonnés à la température du laboratoire (+ 15° à + 20°) pendant 1 mois, en ayant soin d'agiter de temps en temps. La rotation était devenue + 44°12' (diminution : 6°18').

La solution a été alors filtrée, chauffée quelque temps au bain-marie bouillant, filtrée à nouveau, diluée à 5.000 cm³, puis additionnée de 25 g. de levure de bière très fraîche.

Une fois la fermentation terminée, après environ deux semaines, la liqueur fermentée a été additionnée de quelques grammes de carbonate de calcium, filtrée, portée à l'ébullition et concentrée à 500 cm³ environ, sous pression réduite. On a ajouté à cette dernière liqueur de l'extrait de Saturne au demi jusqu'à cessation de précipité (20 à 21 cm³) ; on a filtré, précipité l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré, filtré à nouveau, puis concentré à fond sous pression réduite, en chauffant au bain-marie au-dessous de + 50°.

L'extrait obtenu a été traité à l'ébullition à reflux par 150 cm³ d'alcool à 95° ; deux autres reprises semblables ont été faites, dans les mêmes conditions, avec 150 cm³ d'alcool à 95° chaque fois ; puis on a fait encore trois épuisements à l'ébullition ; les deux premiers avec un mélange de 7 cm³, 5 d'eau (pour ramollir l'extrait) et de 142 cm³, 5 d'alcool à 95° ajoutés successivement ; le troisième avec un mélange de 10 cm³ d'eau et de 140 cm³ d'alcool à 95°. Les solutions alcooliques provenant de chaque reprise étaient décantées seulement après avoir été abandonnées à la température du laboratoire pendant 24 heures.

Amorcées avec du gentiobiose, elles ont fourni des cristallisations. Après trois semaines, elles ont été décantées et filtrées dans de nouveaux flacons pour les débarrasser des premiers produits cristallisés, très riches en cendres.

Les cristaux formés, après un nouvel amorçage avec du gentiobiose, dans les liquides séparés ont été recueillis au bout de six semaines. On les a lavés avec un peu d'alcool à 90° ; ils pesaient environ 8 grammes. On les a fait recristalli-

ser dans un mélange de 4 cm³ d'eau et de 76 cm³ d'alcool à 95°.

Le produit ainsi obtenu, essoré et desséché à l'air libre, présentait comme on va le voir, toutes les propriétés du gentiobiose.

Propriétés physiques. — Ce produit est incolore, inodore et possède une saveur amère.

Son point de fusion a été pris comparativement avec celui du gentiobiose pur provenant d'hydrolyse incomplète du gentianose et recristallisé dans l'alcool éthylique à 90° et avec celui d'un mélange pulvérisé des deux produits. Les trois échantillons ont fondu simultanément au bloc entre + 191° et + 194°.

Ce composé possède la multirotation : la solution aqueuse, d'abord lévogyre, devient dextrogyre, la rotation atteignant une valeur fixe seulement au bout de quelques heures.

Une solution aqueuse contenant 0 g., 6022 de produit dans 15 cm³ accusait au tube de 2 décimètres :

6 minutes après le commencement de la dissolution.	— 24'
15 » »	— 14'
45 » »	± 0
1 heure »	+ 14'
2 » »	+ 30'
2 » 30' »	+ 36'
16 » »	+ 50'
21 » »	+ 50'

ce qui donne comme pouvoir rotatoire :

$$\alpha_D = + \frac{0,833 \times 15}{2 \times 0,6022} = + 100,37 \text{ (} t = + 160 \text{)}$$

Ces observations sont caractéristiques pour le gentiobiose cristallisé dans l'alcool éthylique. Bourquelot et Hérissé ont trouvé, en effet, pour le gentiobiose du gentianose, cristallisé dans le même dissolvant, dans certaines déterminations : $\alpha_D = + 100,10$ et en moyenne, + 90,82. Rappelons que si le gentiobiose cristallise dans l'alcool méthylique, il fixe deux

molécules de cet alcool de cristallisation; ce gentiobiose possède aussi la multirotation, mais, au début de la dissolution, il est non pas lévogyre, mais fortement dextrogyre.

Propriétés chimiques. — Un gramme de produit réduisait comme 0 g., 604 de glucose.

Hydrolyse par l'acide sulfurique à 3 p. 100. — 10 cm³ d'une solution aqueuse contenant 0 g., 2007 de produit et 0 g., 30 d'acide sulfurique ont été maintenus en tube scellé à + 110° pendant 3 heures.

La rotation était alors de + 2°12' ($l = 2$). En admettant que le produit fût du gentiobiose, 0 g., 2007 devaient fournir 0 g., 2112 de glucose produisant une rotation de + 2°13'; la concordance est donc parfaite. D'autre part, le dosage, après hydrolyse, du sucre réducteur, exprimé en glucose, a donné 0 g., 213 (théorie : 0 g., 211). Enfin la liqueur d'hydrolyse a été neutralisée par du carbonate de calcium, puis évaporée, et l'extrait a été repris par l'alcool; la solution alcoolique a laissé par concentration un extrait qui a cristallisé en masse sur amorce de glucose.

Hydrolyse par l'émulsine. — 5 cm³ d'une solution aqueuse contenant 0 g., 2007 de produit ont été additionnés de 5 cm³ d'une solution filtrée et limpide d'émulsine à 1 g. pour 100 cm³, puis de trois gouttes de toluène. Le mélange a été conservé en tube scellé vers + 16° pendant 6 jours. La rotation était devenue + 1°52' ($l = 2$). Une solution témoin d'émulsine, sans sucre, accusait — 0°14'. La rotation de la solution du produit était donc passée en réalité, sous l'action de l'émulsine, à + 2°06'. On peut conclure de là que le dédoublement était presque complet.

Le dosage du sucre réducteur exprimé en glucose donnait 0 g., 2041, ce qui répond à une rotation calculée de + 2°08'.

Ainsi, en résumé, en faisant agir l'émulsine (gentiobiase)

sur du glucose en solution aqueuse concentrée, on a obtenu du gentiobiose. Ce sucre a été séparé à l'état cristallisé et pur, ce qui ne laisse aucun doute à cet égard.

B. — SYNTHÈSE BIOCHIMIQUE DU CELLOBIOSE.

Nous avons fait remarquer plus haut que le gentiobiose ne devait pas être le seul polysaccharide formé dans l'action de l'émulsine, puisque l'indice de réduction hydrolytique du produit total est plus élevé que celui de ce sucre. Et c'est pour cela, étant donné d'autre part que l'émulsine des amandes renferme de la cellobiase, qu'on a pensé qu'il s'était formé sans doute du cellobiose, sucre dont l'indice est précisément plus fort que celui du gentiobiose.

On a donc soumis les liqueurs mères du gentiobiose à divers traitements susceptibles de provoquer la cristallisation de ce cellobiose ; mais aucun de ces essais n'a abouti.

Peut-être ce sucre, qui ne pouvait exister qu'en très faibles proportions ⁽¹⁾ a-t-il été empêché de cristalliser par suite de la présence du gentiobiose et d'autres principes issus de l'action des ferments.

Quoi qu'il en soit, on s'était décidé à reprendre l'expérience dans son entier lorsque, au cours d'un essai de synthèse biochimique du diglucoside β du glycol à l'aide de l'émulsine, on a pu recueillir une petite quantité de cellobiose cristallisé, et la possibilité d'effectuer sa synthèse par la cellobiase de l'émulsine s'est trouvée démontrée.

Cet essai, qui s'est prolongé pendant plus de cinq années (de 1914 à 1919), surtout par suite de la guerre, mérite d'être exposé en détail, car il établit par les faits ce qu'on avait énoncé théoriquement, à savoir que tous les ferments exis-

(1) En admettant que gentiobiose et cellobiose soient les seuls sucres présents dans le mélange, on trouve par le calcul que celui-ci est constitué par 76 centièmes du premier et 24 centièmes du second.

tant dans un mélange exercent leur action spécifique quand les conditions sont favorables.

Dès 1914, Bourquelot et Bridel, qui venaient d'effectuer la synthèse biochimique des monoglucosides β et α du glycol, avaient émis l'opinion qu'on ne pourrait, par le même procédé, obtenir les diglucosides que si l'on mettait en contact avec le glycol un excès de glucose, employant par exemple au moins six fois plus de glucose (360 g. = 2 mol.) que de glycol (62 g. = 1 mol.), puisque le diglucoside résulte de l'union de 2 molécules de glucose avec 1 molécule de glycol ⁽¹⁾.

Encore, cette opération suggérée par la théorie paraissait-elle difficilement réalisable, puisque, en raison de la concentration du glucose, les hexobiasés qui accompagnent les glucosidases doivent nécessairement entrer en action et donner naissance à divers hexobioses ⁽²⁾.

L'expérience a cependant été mise en train avec le mélange suivant :

Glucose pur anhydre	300 g.	=	2 molécules
Glycol éthylénique	50 g.	=	0 mol. 966
Eau. Q. s. pour faire 500 cm ³ =	265 g.	=	17 mol. 666

On a ajouté à ce mélange 2 g., 50 d'émulsine et on l'a abandonné à la température du laboratoire (+ 12 à + 18°) ⁽³⁾.

Comme il y avait intérêt à être renseigné sur l'action des hexobiasés de l'émulsine en l'absence de glycol dans le mélange ci-dessus, on a mis en train simultanément deux autres expériences dans l'une desquelles (B) ce glycol était remplacé par un égal volume d'eau, alors que, dans l'autre

⁽¹⁾ *J. Ph. Ch.*, 7^e série, t. IX, p. 514, 1914. — Synthèse biochimique du monoglucoside α du glycol.

⁽²⁾ EM. BOURQUELOT : La synthèse biochimique des glucosides d'alcools. III. Monoglucosides d'alcools polyvalents (*Ann. de Chimie*, 9^e série, t. IV, 1915, p. 342).

⁽³⁾ EM. BOURQUELOT, M. BRIDEL et A. AUBRY. Essai de synthèse biochimique des diglucosides d'alcools. Diglucoside β du glycol (*J. de Ph. et de Ch.*, 7^e série, t. XVI, 1917, p. 353).

(C), il l'était par un égal volume d'acétone. Dans ce troisième essai, le glycol, liquide indifférent par rapport aux hexobiasés, était donc remplacé par un liquide également indifférent, l'acétone.

Les hexobioses β ayant un pouvoir rotatoire inférieur à celui du glucose et les glucosides β étant lévogyres, on comprend que sous l'action synthétisante des ferments de l'émulsine, la rotation droite qui était, avant toute action, $+ 62^{\circ}16'$ pour $l=2$, devait baisser dans tous les cas. C'est en effet ce qui s'est produit et, au bout de deux mois environ, lorsque les diverses actions fermentaires ont paru arrêtées, on a trouvé :

	Rotation ($l=2$)	Diminution de la rotation
(A).	$+ 42^{\circ}34'$	$19^{\circ}42'$
(B).	$+ 53^{\circ}$	$9^{\circ}16'$
(C).	$+ 52^{\circ}46'$	$9^{\circ}30'$

On voit ainsi très nettement, en comparant la première expérience avec les deux autres, que la glucosidification du glycol dans l'essai (A) correspond à une diminution de la rotation de 10° environ, l'action des hexiobiasés seules (essai C) correspondant à $9^{\circ}30'$. On reconnaît déjà par ces résultats que glucosidase et hexobiasés doivent agir simultanément.

1° *Obtention de gentiobiose cristallisé.* — Pour isoler les produits formés dans (A), on a porté le mélange à l'ébullition ; on l'a filtré et, après l'avoir étendu d'eau à 2.500 cm^3 , on l'a additionné de levure haute, ce qui a déterminé la destruction du glucose en excès, par fermentation. Celle-ci a duré quatre jours. On a filtré, puis concentré la solution au bain-marie, sous pression réduite. On a ainsi obtenu un extrait brun clair, semi-liquide, pesant 113 g .

Pour enlever le glycol, on a épuisé cet extrait, successivement par l'éther acétique (1.000 cm^3 employés en trois por-

tions) puis par un mélange d'éther acétique (200 cm³) et d'alcool absolu (100 cm³).

Le produit insoluble dans ces véhicules pesait environ 70 g. On l'a repris à l'ébullition d'abord par 300 g. d'alcool absolu puis par 250 cm³ d'alcool à 95° qui ont laissé un résidu pesant 42 g.

Ces opérations avaient été effectuées sur la fin de juillet 1914. Quelques jours après, la guerre étant survenue, les recherches durent être interrompues et l'on mit de côté, dans le laboratoire, les solutions alcooliques et l'extrait résiduel.

Près d'une année après, en juin 1915, on a constaté que de petites masses de cristaux s'étaient déposées sur les parois du flacon renfermant la solution dans l'alcool à 95°. Après décantation du liquide, on a pu en rassembler 1 g. 20 et les identifier avec le gentiobiose dont il possédait la saveur amère, le pouvoir rotatoire et le pouvoir réducteur.

Le pouvoir rotatoire a été déterminé avec une solution aqueuse renfermant 0 g., 4826 de produit pour 15 cm³. Les rotations observées successivement sont consignées dans le tableau qui suit :

Temps écoulé à partir de la dissolution	Rotation ($l = 2$)
5 minutes	— 18'
15 »	— 6'
35 »	+ 8'
4 heures	+ 30'
24 »	+ 33'

ce qui conduit à un pouvoir rotatoire de + 8°,54.

Comme pouvoir réducteur, on a trouvé qu'il correspondait pour 1 g. à 0 g. 57 de glucose.

Ces deux valeurs sont un peu faibles, mais cela s'explique en admettant que ce gentiobiose renfermait des traces de mono- ou de diglucoside.

2° *Obtention du monoglucoside β du glycol.* — Après une nouvelle interruption de deux années, on a concentré les liqueurs mères du gentiobiose et obtenu 6 g. 3 d'extrait ($\alpha_D = -14^{\circ},8$).

D'autre part, on a concentré également la solution dans l'alcool absolu et obtenu 21 g., 35 d'extrait ($\alpha_D = -17^{\circ},3$).

On a réuni ces deux extraits ; on les a dissous dans 200 cm³ d'alcool absolu et l'on a effectué dans la solution, par addition d'éther, quatre précipitations fractionnées, attendant souvent de l'une à l'autre plusieurs semaines.

Dates	Ether ajouté	Poids du précipité	α_D	Réduction en glucose
1 ^{er} juillet 1917. .	8 cm ³	4 g., 848	$-12^{\circ},17$	1 gr. = 0,198
25 " " . .	50 cm ³	1 g., 896	$-6^{\circ},15$	" = 0,317
10 novembre 1917.	250 cm ³	9 g., 945	$-23^{\circ},79$	" = 0,066
20 " " . .	500 cm ³	3 g., 496	$-27^{\circ},17$	" = traces

Les deux premiers précipités renfermaient encore des bioses, puisqu'ils étaient réducteurs. Du reste le précipité 2, au bout de quelques jours, s'est pris en cristaux qui ont été identifiés avec le gentiobiose.

Par contre, on pouvait penser que les deux derniers, qui n'étaient presque plus réducteurs devaient être en grande partie constitués par des glucosides. On les a réunis ; on les a dissous dans 20 cm³ d'alcool absolu, après quoi, on a ajouté de l'acétone pur jusqu'à formation d'un trouble persistant (15 cm³ environ). On a abandonné le mélange à la température du laboratoire.

En février 1918, on a constaté que des cristaux réunis en petites masses mamelonnées s'étaient déposés sur les parois et aussi sur le fond du vase. On a décanté la liqueur dans un autre flacon et détaché les cristaux formés (3 g., 25). Ceux-ci avaient un pouvoir rotatoire de $-30^{\circ},50$.

Ce pouvoir rotatoire est bien celui qui a été trouvé pour le monoglucoside β du glycol ; mais, pour plus de certitude, on a purifié le produit de la façon suivante.

On en a traité 2 g. 50 par un mélange de 20 cm³ d'alcool absolu et de 6 cm³ d'éther acétique anhydre bouillant. Par refroidissement et repos, il s'est séparé des cristaux qu'on a lavés avec un peu du mélange d'alcool et d'éther acétique, et qu'on a fait sécher à l'air. Il y en avait 1 g., 25.

Ce produit n'était pas hygroscopique comme le monoglucoside décrit antérieurement. De plus, il fondait à + 136° (corr.) et non à + 104°. En un mot, il rappelait par ces propriétés le glucoside du glycol que Emil Fischer a obtenu par la méthode à l'acétobromoglucose. Restait à s'assurer que c'était bien le monoglucoside.

On a d'abord déterminé son pouvoir rotatoire qui a été trouvé égal à - 30°, 2. On a établi ensuite sa composition. Pour cela, on a mélangé 10 cm³ d'une solution aqueuse du glucoside à 0 g., 1764 et 10 cm³ d'acide sulfurique à 6 g. de SO⁴H² pour 100 cm³; puis on a chauffé le mélange, pendant 3 heures, dans un autoclave maintenu à + 110°. La solution acide, qui renfermait avant l'hydrolyse 0 g. 0882 de glucoside pour 10 cm³, renfermait alors 0 g., 0708 de glucose. La théorie, pour CH²O.C⁶H¹¹O⁵.CH²OH étant 0 g., 0709, il ne subsiste aucun doute, le deuxième produit recueilli était bien le *monoglucoside du glycol*. On s'est d'ailleurs assuré qu'il était hydrolysable par l'émulsine.

3° *Obtention du diglucoside β du glycol.* — Enfin, au cours de l'automne de 1918, dans le liquide décanté en février et séparé du monoglucoside, de nouveaux cristaux se sont déposés, formant une croûte épaisse et dure sur les parois du vase. Ces cristaux, très amers, ne réduisaient pas la liqueur cuivrique; ils fondaient à + 131° 8 (corr.); ils avaient comme pouvoir rotatoire : $\alpha_D = -32^\circ, 65$ et étaient hydrolysables par l'émulsine.

Hydrolysés par l'acide sulfurique à 3 g. pour 100 cm³, ils ont donné pour 1 g., 0 g., 875 de glucose (Théorie pour le diglucoside : 0 g., 932 et pour le monoglucoside : 0 g., 803). Ce

produit doit donc être considéré comme le diglucoside du glycol, renfermant cependant encore du monoglucoside.

4° *Obtention du cellobiose*. — Ainsi, sur les quatre principes que l'on avait supposé devoir se former sous l'action des ferments que contient l'émulsine : *gentiobiose*, *cellobiose*, *mono* et *diglucoside* β du *glycol*, seul, le cellobiose n'avait pas été isolé au cours des expériences qui viennent d'être décrites. Ce principe étant moins soluble dans l'alcool que les autres, on a pensé qu'il pouvait être resté dans l'extrait résiduel (42 g.) abandonné à la fin de juillet 1914.

On a donc dissous cet extrait dans 60 cm³ d'eau ; on a ajouté à la solution 40 cm³ d'alcool absolu, ce qui a amené la formation d'un volumineux précipité. On a décanté le liquide et on l'a évaporé à sec ; on a repris le résidu (21 g.) à l'ébullition, d'abord par 100 cm³ d'alcool à 95°, puis par 200 cm³ d'alcool à 90°. Cette dernière solution a été décantée au bout de 15 jours, puis amorcée en frottant les parois du vase avec l'extrémité d'une baguette de verre, à laquelle adhéraient des traces de cellobiose préparé chimiquement.

La cristallisation a commencé dès le lendemain sur les endroits frottés pour se continuer ensuite très lentement.

Lorsqu'on eût supposé qu'il s'était déposé suffisamment de produit cristallisé pour qu'on pût le caractériser, on l'a recueilli sur un filtre, lavé à l'alcool et laissé sécher à l'air.

Au microscope, ce produit possédait exactement l'aspect des cristaux de cellobiose (cristaux en forme de croissant). Il était dextrogyre et présentait les phénomènes de la multi-rotation.

Pouvoir rotatoire :

4 minutes après dissolution.	+ 12°,06
30 —	+ 25°,74
Après stabilisation.	+ 30°,50

En ce qui concerne son pouvoir réducteur, on a trouvé que 51 mg., 8 ont précipité 75 mg., 99 de cuivre ; autrement dit

que 1 mg. de sucre précipitait 1 mg., 38g de cuivre (Bertrand et Holderer indiquent 1 mg., 38).

En résumé, ce produit qui a cristallisé sur amorce de cellobiose, qui présente au microscope la même forme que cet hexobiose, qui possède la multirotation sans être d'abord lévogyre comme l'est le gentiobiose ; dont le pouvoir rotatoire se rapproche très suffisamment de celui qui a été donné pour le cellobiose ($+ 30^{\circ}50$ au lieu de $+ 33^{\circ}$ à $+ 34^{\circ}$) ; dont le pouvoir réducteur est celui du cellobiose, doit être considéré comme étant réellement ce dernier sucre.

II. — Synthèse biochimique de galactobioses à l'aide de l'émulsine.

Dans la synthèse biochimique des combinaisons résultant de l'union d'un aldohexose avec un alcool, le glucose et le galactose se sont conduits de la même façon sous l'influence de l'émulsine et de l'extrait de levure basse séchée à l'air. On a obtenu avec l'émulsine une série de glucosides β et une série parallèle de galactosides β ; avec l'extrait de levure une série de glucosides α et une série parallèle de galactosides α . A chaque membre des deux séries de glucosides correspond un galactoside ; au méthylglucoside α , par exemple, correspond un méthylgalactoside α .

On s'est demandé si ce parallélisme se retrouverait pour les polysaccharides ; si aux glucobioses : gentiobiose et cellobiose, obtenus synthétiquement avec l'émulsine, correspondaient des galactobioses qu'on pourrait obtenir avec le même produit fermentaire.

Aucun composé de cette sorte n'a été jusqu'ici rencontré dans la nature ni obtenu artificiellement.

Mais, Em. Fischer et E. Fr. Armstrong ont déjà cherché, en 1902, à combiner par voie chimique le galactose avec lui-

même ⁽¹⁾. Ils ont eu recours, pour cela, au procédé de Michael modifié; c'est-à-dire qu'ils ont traité le galactose sodé par l'acétochlorogalactose et saponifié par la soude la combinaison acétylée formée.

Ces chimistes n'ont pas essayé d'isoler le composé galactosique issu de la réaction; ils se sont contentés d'examiner si la solution débarrassée de ses principales impuretés donnait avec la phénylhydrazine, une osazone soluble dans l'eau chaude. Comme l'essai a été positif et que les osazones des hexobioses sont solubles (voir plus loin p. 27), ils en ont conclu que la dite solution renfermait un galactobiose qu'ils ont appelé galactosidogalactose.

Ils ont également constaté, ce qui a son importance, que, sous l'influence de l'émulsine ajoutée à la solution, il se formait une faible quantité d'un sucre susceptible de donner avec la phénylhydrazine une osazone insoluble à chaud.

Ces résultats, sans être démonstratifs, venaient cependant à l'appui de la thèse de l'existence de galactobioses susceptibles d'être obtenus par synthèse biochimique avec l'émulsine.

A. — SYNTHÈSE BIOCHIMIQUE, A L'AIDE DE L'ÉMULSINE, D'UN PREMIER GALACTOBIOSE ⁽²⁾.

On a fait d'abord quelques essais avec de petites quantités de solutions concentrées de galactose, essais qui ont été très encourageants, car on a vu, très lentement, il est vrai, sous l'influence de l'émulsine, la rotation et le pouvoir réducteur de ces solutions diminuer peu à peu.

En conséquence, on a préparé 1.200 cm³ d'une solution aqueuse de galactose saturée à la température de + 20° et on

⁽¹⁾ Synthese einiger neuer Disaccharide (*Ber. Chem. Gesells.* XXXV, p. 3144, 1902).

⁽²⁾ Em. BOURQUELOT et A. AUBRY. Synthèse biochimique d'un galactobiose (*J. Ph. et Ch.*, 7^e série, t. XIV, p. 65, 1916). — Cristallisation et propriétés complémentaires du galactobiose obtenu antérieurement par synthèse biochimique (*id.*, t. XV, p. 246, 1917).

l'a additionnée de 6 g. d'émulsine et de quantité suffisante de toluène.

La proportion de sucre entré en solution a été dosée à la liqueur cuivrée; elle était d'environ 34 g. pour 100 cm³.

Avant l'addition de l'émulsine, la rotation de la solution s'élevait à + 58°20'. Après addition et solution du ferment qui est lévogyre, elle n'était plus que de + 58°4'.

On a abandonné le mélange à la température du laboratoire, en ayant soin d'agiter de temps en temps, du 19 juillet 1915 au 31 décembre, soit pendant cinq mois et 12 jours. A ce moment, la réaction était pour ainsi dire arrêtée et la rotation avait passé à + 55°28', ce qui représentait un mouvement à gauche de 2°36'.

Le liquide a été filtré, puis maintenu à la température du bain-marie bouillant pendant une demi-heure de façon à détruire le ferment. Après refroidissement, son volume n'était plus que de 1.100 cm³. On l'a filtré de nouveau et additionné de trois volumes d'alcool à 90°, ce qui a déterminé la formation d'un précipité qu'on a éliminé par filtration.

On a distillé au bain-marie pour retirer l'alcool et dilué le liquide résiduel à 4.600 cm³ par addition d'eau. La rotation calculée du liquide devait être de + 13°52'.

Dans le but de détruire le galactose non combiné, on a d'abord ajouté 46 g. de levure basse préalablement lavée à plusieurs reprises par agitation avec de l'eau et décantation, puis essorée à la trompe. On a ajouté ensuite 46 g. de glucose, grâce auquel la fermentation du galactose a pu se produire (1).

On a partagé le liquide bien mélangé en trois portions que l'on a abandonnées séparément à la température du laboratoire (+ 19° à + 20°). La fermentation a duré sensiblement le même temps (17 jours) pour les trois portions qui, en dernier lieu, accusaient toutes les trois une rotation de + 1°2'

(1) Em. BOURQUELOT. Sur la fermentation alcoolique du galactose (*J. de Ph. et de Ch.*, 5^e série, XVIII, 1888, p. 337).

pour $l = 2$. Le liquide était d'ailleurs encore assez fortement réducteur.

On a filtré et concentré le tout en distillant sous pression réduite jusqu'à réduction à 170 cm³ environ ; on a ajouté 200 cm³ d'alcool à 97°, puis filtré de nouveau pour éliminer le précipité formé.

On a distillé pour retirer l'alcool ; on a déféqué partiellement (sous-acétate de plomb ajouté : 12 cm³) le liquide résiduel étendu à 250 cm³, puis évaporé celui-ci à fond sous pression réduite, à une température inférieure à + 50°, ce qui a fourni 71 g. d'un extrait ferme, jaune pâle, transparent.

Cet extrait a d'abord été soumis, à l'ébullition, à quatre traitements successifs par des alcools à 100°, 95°, 92°5 et 90°, en employant 100 cm³ de chacun de ces alcools. On a dissous ainsi, en même temps qu'une légère portion du galactobiose formée, la majeure partie des impuretés provenant de l'émulsine et surtout de la levure basse employée à la fermentation.

L'extrait enlevé par ces traitements pesait 14 g., 76 et pouvait renfermer environ 8 g., 20 de galactobiose (calcul fait en se basant sur le sucre réducteur obtenu par hydrolyse de cet extrait).

On a traité ensuite le produit restant, à cinq reprises différentes, par de l'alcool à 90° bouillant en employant chaque fois 100 cm³ de ce dissolvant.

Pour chaque solution alcoolique obtenue, on a d'abord déterminé la rotation ($l = 2$), le poids d'extrait desséché à 100° qu'elle renfermait, la réduction en galactose de 1 g. de cet extrait.

On a hydrolysé ensuite, par 15 cm³ d'acide sulfurique à 3 p. 100, le produit contenu dans 5 cm³ de solution ; déterminé la rotation du liquide d'hydrolyse, rotation à l'aide de laquelle on a calculé celle qu'aurait eu le liquide primitif après hydrolyse ; on a déterminé enfin la réduction en galactose du produit hydrolysé. Dans le tableau suivant sont rassemblées ces différentes données :

	5	6	7	8 ⁽¹⁾	9
	Alcool à				
	90°	90°	90°	90°	90°
Rotation de la solution alcoolique.	+ 1°40'	+ 1°36'	+ 1°23'	+ 52'	+ 1°4'
Extrait sec de 100 cm ³	2 gr., 785	2 gr., 460	2 gr., 095	1 gr., 300	
Réd. en galactose de 1 gr. d'extrait				0 gr., 494	
Rotation de la solution après hydrolyse.	+ 3°24'	+ 3°15'	+ 2°45'	+ 1°48'	
Réduction de l'extrait après hydrolyse	2 gr., 232	2 gr., 166	1 gr., 820	1 gr., 170	
Réduction de 1 gr. d'extrait après hydrolyse.	0 gr., 801	0 gr., 880	0 gr., 868	0 gr., 810	

Admettons provisoirement (le fait sera démontré plus loin) que le sucre réducteur trouvé après hydrolyse des extraits provient presque uniquement d'un ou plusieurs galactobioses et calculons la quantité de galactobiose existant dans chaque extrait, ainsi que le pouvoir rotatoire de ce galactobiose en solution alcoolique (en supposant que les impuretés qui l'accompagnent soient sans action optique), nous obtiendrons les données consignées dans le tableau ci-dessous.

	5	6	7	8
Galactose formé dans 100 cm ³	2 gr., 120	2 gr., 057	1 gr., 729	1 gr., 110
Pouvoir rotatoire du galactobiose correspondant.	+ 39°0,3	+ 38°0,8	+ 40°	+ 39°
Impuretés pour 100 gr. d'extraits	23 gr., 8	16 gr., 3	17 gr., 4	14 gr., 7

(¹) La reprise 8 a été faite de la façon suivante : au résidu de la reprise précédente, on a ajouté 10 cm³ d'eau et on a chauffé au bain-marie jusqu'à dissolution. On a alors ajouté 90 cm³ d'alcool absolu et chauffé à l'ébullition pendant 25 à 30 minutes.

Il est intéressant de constater que le pouvoir rotatoire de l'hydrate de carbone (galactobiose ou mélange de galactobioses) est sensiblement le même dans tous les cas, ce qui indique ou que l'endroit renferme un seul principe sucré, ou que si il en renferme plusieurs, le dissolvant les enlève chaque fois dans les mêmes proportions.

Mais quelles étaient la nature et les propriétés de ce produit résultant de l'action de l'émulsine ? C'est ce qu'on a cherché à savoir, même avant d'avoir réussi à l'obtenir cristallisé.

Les expériences qu'on a effectuées à ce sujet, et qui ne sont pas sans utilité pour la suite des opérations, doivent être d'abord exposées.

Nature et propriétés du produit obtenu. — *Le produit extrait par l'alcool est un galactobiose. Il n'est pas accompagné de galactose non combiné ; il est donc réducteur par lui-même.*

On a rappelé plus haut que les osazones des hexobioses réducteurs sont solubles dans l'eau bouillante, ce qui les distingue des osazones des hexoses, lesquelles sont insolubles. Cette solubilité a été constatée pour le maltose ⁽¹⁾, l'isomaltose ⁽²⁾, le turanose ⁽³⁾, le gentiobiose ⁽⁴⁾, le cellobiose ⁽⁵⁾, ainsi que pour le lactose ⁽⁶⁾ et le mélébiose ⁽⁷⁾ ; en réalité pour tous les hexobioses réducteurs actuellement connus,

⁽¹⁾ EMIL FISCHER. Verbindungen des Phenylhydrazins mit den Zuckerarten. I (*Ber. chem. Gesells.*, XVII, 1884, p. 579).

⁽²⁾ EMIL FISCHER. Synthese einer neuen glucobiose (*Ber. chem. Ges.*, XXIII, 1890, p. 3687).

⁽³⁾ L. MAQUENNE. Sur la composition de la miellée du tilleul (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, IX, p. 723, 1893) et EM. FISCHER. Ueber einige osazone und hydrazone der zuckergruppe (*Ber. chem. Ges.*, XXVII, 1894, p. 2486).

⁽⁴⁾ EM. BOURQUELOT et H. HÉRISSEY. Sur la constitution du gentionose (*J. Ph. ch.*, 6^e série, XIII, 1904, p. 305).

⁽⁵⁾ H. SKRAUP et J. KÖNIG. Ueber cellobiose (*Monats. f. Chem.*, XXII, p. 1921, 1901).

⁽⁶⁾ EMIL FISCHER. *Loc. cit.*, 1884.

⁽⁷⁾ C. SCHLEIBER et H. MITTELMEIER. Ueber die Inversionsproducte der Melibiose (*Ber. chem. Ges.*, XXII, 1889, p. 1680).

aussi bien ceux qui résultent de la condensation du glucose *d* que ceux qui proviennent de la combinaison de ce glucose *d* avec le galactose *d*.

Il était donc tout indiqué de rechercher si l'on obtiendrait avec les produits de l'action synthétisante de l'émulsine, une osazone soluble dans l'eau chaude.

Pour cela, on a utilisé les 80 cm³ restant de la solution alcoolique provenant de la cinquième reprise (rotation pour $l = 2 : + 1^{\circ}40'$) et qui renfermaient environ 1 g. 70 de produit calculé comme hexobiose.

On a évaporé cette solution à siccité, et, après avoir additionné le résidu de 6 g. de chlorure de sodium, on a dissous le tout dans 15 cm³ d'eau distillée; puis au liquide obtenu, on a ajouté un mélange composé comme il suit :

Phénylhydrazine	6 g.
Acide acétique cristallisable	1 cm ³
Eau distillée	50 cm ³

Le mélange s'étant troublé, on l'a additionné de 40 cm³ d'eau distillée pour l'éclaircir, puis on l'a chauffé au bain-marie bouillant pendant 1 heure. Le liquide a très légèrement louchi, mais il ne s'est pas formé de précipité. On peut de là déduire avec certitude que le produit avait été débarassé complètement du galactose libre par la fermentation; sans quoi, il y eut eu formation de galactosazone laquelle est insoluble dans l'eau bouillante.

On a filtré le liquide bouillant. Par refroidissement, il s'est fait un dépôt brun de consistance d'extrait dont on a séparé par décantation le liquide surnageant. On a repris ce dépôt par de l'eau distillée bouillante dans laquelle il s'est dissous facilement, puis on a laissé refroidir; il s'est séparé une osazone en belles aiguilles jaune franc.

Cette osazone rassemblée sur un filtre, lavée à l'eau froide, puis desséchée dans le vide sulfurique pesait 0 g., 42. Elle avait bruni fortement pendant la dessiccation.

Les eaux mères dans lesquelles s'était déposée l'osazone ont été chauffées de nouveau au bain-marie bouillant pendant une heure ; elles ont donné par refroidissement un nouvel extrait brun qui, redissous dans l'eau bouillante, a fourni encore, par refroidissement, une osazone bien cristallisée ; celle-ci a également brunie pendant la dessiccation dans le vide ; il y en avait 0 g., 28 ⁽¹⁾.

Cette osazone a été purifiée une première fois par redissolution dans 100 parties d'eau bouillante et refroidissement. Les cristaux ainsi obtenus et qui, comme les précédents, ont brunie pendant leur dessiccation, ne pesaient plus que 0 g., 45.

On a essayé de les purifier davantage par dissolution dans le toluène bouillant selon les indications de Em. Fischer et E. Fr. Armstrong relativement à certaines osazones ⁽²⁾. Mais ce véhicule, qui a ramené les aiguilles à leur couleur primitive n'en a dissous que des traces, de sorte qu'on a jugé le procédé inutilisable dans ce cas particulier.

On a donc repris par l'eau bouillante le produit qui avait été traité par le toluène ; on a filtré chaud et laissé cristalliser par refroidissement. Ces derniers cristaux ont encore brunie pendant leur dessiccation dans le vide sulfurique, ce qui permet de penser que ce brunissement n'est pas dû à la présence d'une impureté. Le même phénomène a d'ailleurs déjà été signalé pour les osazones d'autres hexobioses, notamment pour la mélibiosazone ⁽³⁾.

Quoi qu'il en soit, le produit desséché dans le vide donnait par trituration dans un mortier une poudre d'un jaune franc. Chauffée lentement dans un tube capillaire, la poudre commençait à brunir vers + 100°, s'agglomérait et se ramollis-

(1) Des essais effectués comparativement, dans les mêmes conditions, avec du maltose ont donné des rendements presque identiques.

(2) Synthese einiger neuer Disaccharide (*Ber. chem. Gesells.*, XXXV, 1902, p. 3144).

(3) ARMINIUS BAU (*Chemiker Zeitung*, 1902, p. 69). Cependant on verra plus loin que l'osazone du galactobiose cristallisé n'a pas brunie.

sait vers $+ 114^{\circ}$, pour fondre complètement vers $+ 125^{\circ}$ (corr. : $+ 126^{\circ}, 7$). La même poudre desséchée successivement à $+ 90^{\circ}$ pendant 3 heures, puis à $+ 100^{\circ}$ pendant 4 heures, ne brunissait plus que vers $+ 115^{\circ}$, température à laquelle elle commençait à se ramollir pour fondre d'ailleurs encore à $+ 125^{\circ}$, en donnant un liquide brun foncé, limpide. Ce liquide s'est solidifié par refroidissement en un produit noir donnant, par trituration, une poudre jaune.

Le galactosido-galactose que Fischer et Armstrong pensent s'être formé dans leur expérience, ayant donné une osazone fondant seulement à $+ 176-178^{\circ}$, il s'en suit que notre produit diffère de celui de ces deux chimistes.

Mais comme dans les deux cas, on n'avait pas opéré sur un composé cristallisé, il était à craindre qu'on ait eu affaire à des mélanges d'osazones, et cette circonstance enlève presque toute valeur à ces points de fusion.

Tout ce qu'on pouvait conclure des résultats qui viennent d'être exposés, c'est qu'après action de l'émulsine sur la solution aqueuse de galactose, on s'est trouvé en présence d'un ou plusieurs galactobioses réducteurs.

Hydrolyse par l'émulsine du produit synthétique. — Une expérience d'hydrolyse par l'émulsine de l'un des produits enlevés par les traitements alcooliques a également été faite. On a employé pour cela ce qui restait de la quatrième reprise (environ 85 cm^3) que l'on a distillé à sec, sous pression réduite. On a repris le résidu par de l'eau distillée en quantité suffisante pour faire 50 cm^3 . La solution accusait une rotation de $+ 4^{\circ}12'$ ($l = 2$).

La solution alcoolique constituant primitivement cette quatrième reprise accusait une rotation de $+ 1^{\circ}44'$; 85 cm^3 de cette solution ramenés à 50 cm^3 dans le même dissolvant (alcool à 90°) auraient donc accusé

$$+ \frac{1,733 \times 85}{50} \text{ ou } 2^{\circ},95 = + 2^{\circ}57',$$

ce qui montre que le pouvoir rotatoire des sucres existant dans l'extrait est notablement plus élevé dans l'eau que dans l'alcool.

Pareil fait a été observé pour plusieurs sucres, notamment pour le galactose et le lactose.

La solution réduisait comme si elle avait renfermé 1 g. 225 de galactose.

On l'a additionnée de 0 g. 35 d'émulsine et on a abandonné le mélange à la température du laboratoire.

D'autre part, on a préparé une solution de 0 g., 35 d'émulsine dans 50 cm³ d'eau distillée. Cette solution accusait une rotation de $-16'$ pour $l = 2$. La rotation initiale du mélange galactobiose-eau-émulsine était donc de $+3^{\circ}56'$.

Des examens polarimétriques de ce mélange, effectués à divers intervalles, ont donné les résultats suivants :

Durée de l'essai	Rotation $l = 2$	Réduction en galactose p. 100 cm ³
0	$+3^{\circ}56'$	1 g., 225
1 jour	$+4^{\circ}14'$	
5 »	$+4^{\circ}40'$	
12 »	$+4^{\circ}48'$	1 g., 450
25 »	$+5^{\circ}$	1 g., 530

Il y a donc eu augmentation de la rotation et du pouvoir réducteur. Par conséquent l'émulsine ou, pour être plus précis, le ferment spécial existant dans l'émulsine qui détermine la synthèse du galactobiose, peut déterminer l'hydrolyse de ce composé, et nous avons là un nouvel exemple de la réversibilité des actions fermentaires.

Obtention d'un galactobiose à l'état cristallisé. — *Ses propriétés.* — Aucune des solutions provenant des traitements des 71 g. d'extrait primitif par l'alcool n'ayant manifesté de tendance à la cristallisation, même après addition d'éther à certaines d'entr'elles, on a rassemblé ce qui, après les pre-

miers essais, restait des reprises 6, 7 et 8. On a distillé le mélange à sec, sous pression réduite, et obtenu ainsi un extrait pesant 4 g. environ.

On a repris cet extrait à l'ébullition par 100 cm³ d'alcool méthylique pur (à 99,5 pour 100 cm³) : la dissolution s'est faite complètement.

Après un repos de 24 heures, on a versé le liquide dans un flacon de 125 cm³ de capacité et on l'a additionné de 10 cm³ d'éther sulfurique anhydre. Le trouble qui s'est formé d'abord n'a pas tardé à se résoudre en un extrait visqueux transparent qui s'est déposé sur les parois et sur le fond du vase (15 juillet 1916). Cinq mois plus tard, en décembre, on constatait que la totalité de l'extrait déposé sur les parois et une grande partie de celui qui occupait le fond s'étaient transformés en cristaux. L'enduit était devenu blanc et résistait à la baguette de verre ; à la loupe, il paraissait constitué par de petits amas semi-sphériques soudés les uns aux autres.

Après avoir attendu quelques jours, on a détaché les cristaux par frottement, puis on les a recueillis sur un filtre, lavés avec un peu d'alcool méthylique pur et enfin desséchés dans le vide sulfurique.

Le produit ainsi obtenu pesait 0 g. 65 ; il était en petites masses cristallisées plus ou moins brisées, se prêtant mal, par conséquent, à un examen microscopique.

Pour avoir des cristaux isolés, on a opéré comme il suit : Dans un tube à essai, on introduit quelques centigrammes de ce sucre, et un peu d'alcool méthylique ; on relie le tube à un réfrigérant à reflux et on fait bouillir pendant cinq à dix minutes de façon à saturer l'alcool bouillant. On laisse alors tomber sur une lame de verre une goutte de la solution que l'on recouvre aussitôt d'une lamelle ; après quoi on lutte rapidement avec de la paraffine. La cristallisation se fait dans les vingt-quatre heures et même en moins de temps, si l'on a pris la précaution d'amorcer en frottant légèrement la lame

de verre avec un peu du produit déjà cristallisé. Les cristaux se présentent alors sous la forme de petites masses sphériques, très nombreuses sur les lignes de frottement.

Ce galactobiose a une saveur légèrement sucrée, un peu plus sucrée cependant que celle du sucre de lait.

Pouvoir rotatoire. — Ce galactobiose est dextrogyre. Deséché pendant huit jours dans le vide sulfurique, il avait un pouvoir rotatoire de $+ 47^{\circ},6$ en solution aqueuse à la concentration de 2,24 pour 100 cm³

$$p = 0\text{ g.}, 336; v = 15; l = 1; \alpha = + 1^{\circ}4$$

Le produit maintenu successivement à $+ 80^{\circ}$ pendant une heure puis, à $+ 100^{\circ}$ pendant quatre heures et enfin à $+ 110^{\circ}$ pendant une heure (jusqu'à cessation de perte de poids) a perdu 6,876 pour 100 : le pouvoir rotatoire de ce galactobiose complètement sec est donc de $+ 53^{\circ}05$.

Comme on devait le prévoir, ce sucre possède la multirotation. La rotation de la solution ci-dessus a été trouvée en effet :

Après 7 minutes,	égale à . . .	$+ 1^{\circ}20'$
» 30 »	» . . .	$+ 1^{\circ}14'$
» 90 »	» . . .	$+ 1^{\circ}10'$
» 19 heures	» . . .	$+ 1^{\circ}4'$
» 48 heures	» . . .	$+ 1^{\circ}4'$

Du fait que la rotation est plus élevée lorsque la rotation vient d'être effectuée que lorsque l'équilibre est atteint, on peut en conclure que le produit cristallisé dans l'alcool méthylique est la forme α de ce galactobiose.

Pouvoir réducteur. — L'essai a été fait sur 0 g., 1043 de sucre sec. On a trouvé que cette quantité réduisait comme 0 g., 0559 de galactose. En d'autres termes 1 g. de ce galactobiose réduit comme 0 g., 536 de galactose.

B. — SYNTHÈSE BIOCHIMIQUE, A L'AIDE DE L'ÉMULSINE
D'UN DEUXIÈME GALACTOBIOSE ⁽¹⁾.

Ainsi, une première série de traitements (9 reprises) par l'alcool éthylique du produit extractif provenant de l'action de l'émulsine sur du galactose en solution aqueuse concentrée, a permis d'en extraire, et d'obtenir à l'état cristallisé, un galactobiose dont on vient de décrire les principales propriétés.

En cherchant à retirer de l'extrait restant après ces neuf reprises de nouvelles quantités de ce galactobiose, on a obtenu un nouveau sucre, isomère du premier, et dont voici la préparation et les propriétés.

L'extrait en question pesait 46 g. 50. Il a été traité par de l'alcool à 90° bouillant à onze reprises différentes, en employant chaque fois 100 cm³ de dissolvant, en fait, tant que celui-ci a paru enlever une quantité appréciable de matière.

Les solutions alcooliques, réunies puis distillées à sec sous pression réduite ont donné un résidu pesant 18 grammes. Ce résidu a été repris par 350 cm³ d'alcool méthylique pur (99,5 pour 100) bouillant, employé en quatre portions (50 cm³, 100 cm³, 100 cm³, 100 cm³). Les liquides ayant été abandonnés à la température du laboratoire, des cristaux se sont déposés dans les trois premières portions.

On a réuni ces cristaux et, après les avoir lavés avec un peu d'alcool méthylique, on les a fait sécher dans le vide sulfurique. Le tout pesait alors 5 g., 60.

Pour les purifier, on les a fait dissoudre dans la quantité strictement nécessaire d'alcool méthylique bouillant pour les dissoudre. Par refroidissement, la cristallisation s'est effec-

(1) EM. BOURQUELOT et A. AUBRY. Synthèse biochimique d'un deuxième galactobiose à l'aide de l'émulsine (*J. Ph. Ch.*, 7^e série, t. XV, p. 273, 1917).

tuée aussitôt. Les cristaux lavés à l'alcool méthylique, essorés puis desséchés dans le vide sulfurique pesaient 3 g. 40.

Propriétés physiques du deuxième galactobiose. — Ce sucre est cristallisé en aiguilles microscopiques réunies en étoiles (Fig. 1). Il a une saveur à peine sucrée, moins sucrée même que celle du sucre de lait.



Fig. 1. — Deuxième galactobiose cristallisé.

Desséché dans le vide sulfurique et chauffé successivement à $+ 40^{\circ}$, puis à $+ 90^{\circ}$ et enfin à $+ 110^{\circ}$, il perd encore 13,63 pour 100 de son poids.

Chauffé dans un tube, il s'agglomère vers $+ 78^{\circ}$, se boursoufle vers $+ 88^{\circ}$ en dégageant quelques bulles de gaz (vapeurs d'alcool), se ramollit vers $+ 147^{\circ}5$ (corr.), en émettant de nouvelles bulles de gaz et fond très nettement à $+ 180^{\circ}$ (corr.) ⁽¹⁾.

(1) Le gentiobiose donne, lorsqu'on le fait cristalliser dans l'alcool méthylique, des cristaux qui perdent par dessiccation complète à $+$

Pouvoir rotatoire. — Il est dextrogyre et possède la multi-rotation. Ainsi une solution aqueuse renfermant 0 g., 4381 de sucre simplement desséché dans le vide sulfurique pour 15 cm³, accusait au tube de 2 décimètres, à la température de + 17°, et 6 à 7 minutes après la dissolution, une rotation de + 1°35'; 17 heures plus tard, la rotation s'était élevée à + 1°44' et, après 48 heures, elle était de + 1°46' ayant atteint l'équilibre.

Le pouvoir rotatoire stable du produit simplement desséché dans le vide est donc de

$$\frac{1,7666 \times 15}{2 \times 0,4381} = + 30^{\circ},2$$

ce qui fait pour le galactobiose desséché à + 110° : + 35°01.

On remarquera que ses changements de rotation à partir du moment où il vient d'être dissous, se manifestent en sens inverse de ceux du galactobiose séparé en premier lieu, la rotation de celui-ci allant en diminuant.

Ces deux hexobioses présentant la multirotation doivent, comme le maltose par exemple, exister chacun sous les deux formes α et β . Les cristaux du galactobiose obtenu en premier lieu, et déposés dans l'alcool méthylique correspondraient à la forme α de celui-ci, et ceux du galactobiose obtenu en deuxième lieu, également déposés dans l'alcool méthylique correspondraient à la forme β du second.

Pouvoir réducteur. — Le deuxième galactobiose est, comme le premier, réducteur par lui-même. On a trouvé que

110°, 15,04 pour 100 de leur poids, perte correspondant à 2 mol. d'alcool méthylique de cristallisation (Voir EM. BOURQUELOT et H. HÉRISSEY. Sur le gentianose. Préparation et propriétés du gentiobiose cristallisé (*J. de Ph. et de Ch.*, 6^e série, XVI, p. 417, 1902). Il est tout à fait probable, étant donnée sa perte en poids par dessiccation (13,63 p. 100), que le deuxième galactobiose cristallise aussi dans l'alcool méthylique avec deux molécules de cet alcool. Le boursoufflement qui se produit avec dégagement de bulles gazeuses lorsqu'on chauffe celui-ci concorde avec cette manière de voir.

0 g., 1009 de produit se réduisent comme 0 g., 05075 de galactose. 1 gramme réduit donc comme 0 g., 503 de ce dernier sucre.

Osazone. — Pour préparer son osazone, on a fait la solution suivante :

Phénylhydrazine.	1 gramme
Acide acétique cristallisable .	Q. s. pour dissoudre
Eau.	Q. s. pour 10 cm ³
Galactobiose	0 g. 50

On a chauffé cette solution, pendant une heure, au bain-marie : aucun précipité ne s'est formé, ce qui exclut la possibilité de la présence d'un hexose ; mais, par refroidissement, ce qui démontre que le sucre est un hexobiose, il s'est fait un abondant dépôt d'une osazone cristallisée.

Cette osazone est en longues aiguilles jaunes, flexibles. Desséchée d'abord dans le vide sulfurique, puis quelques instants vers + 80°-100°, elle fond au bloc à + 194°. Elle ne brunit pas pendant la dessiccation.

En chauffant de nouveau les eaux-mères au bain-marie pendant une heure, puis en laissant refroidir, on obtient encore une petite quantité d'osazone.

Hydrolyse par l'acide sulfurique. — A 5 cm³ d'acide sulfurique dilué à 6 grammes pour 100 cm³, on a ajouté 5 cm³ d'une solution aqueuse renfermant 0 g. 1261 de galactobiose sec, puis on a chauffé le mélange, en tube scellé, à + 108-110° dans un autoclave pendant deux heures. La rotation avait passé de + 53' à + 2°4' (Théorie pour un galactobiose : + 2°7'). La réduction du liquide correspondait à 0 g., 1234 de galactose (Théorie : 0 g., 1237).

Hydrolyse par l'émulsine. — Cette hydrolyse a été extrêmement lente, comme l'avait été la synthèse.

A 5 cm³ d'une solution aqueuse renfermant 0 g., 1261 de galactobiose sec et accusant, pour $l = 2$, une rotation de $+ 1^{\circ}46'$, on a ajouté 10 cm³ d'une solution filtrée d'émulsine à 1 gramme pour 200 cm³, laquelle accusait une rotation de $- 9'$ pour $l = 2$.

Le mélange a été abandonné à la température du laboratoire. Sa rotation qui était à l'origine de $+ 29'$ s'est élevée en dix jours à $+ 34'$ et en 29 jours à $+ 48'$ ce qui fait une augmentation de $19'$, correspondant à l'hydrolyse d'environ 38 p. 100 du galactobiose.

III — Synthèse biochimique de galactobioses à l'aide de la levure de bière basse séchée à l'air.

I. — Lorsqu'on fait agir l'émulsine des amandes sur une solution alcoolique de glucose, laquelle, comme l'on sait, renferme cet hexose sous ses deux formes α ($\alpha_D = + 109^{\circ}$) et β ($\alpha_D = + 20^{\circ}$), c'est le glucose β qui, par son groupe réducteur, se combine avec l'alcool en donnant naissance à un *alcool-glucoside* β . Nous admettons que la réaction s'effectue sous l'influence de la *glucosidase* β , ferment spécial existant dans l'émulsine des amandes; cette réaction se manifeste par une diminution de la rotation droite du mélange.

Lorsqu'on fait agir la même émulsine sur une solution aqueuse de glucose, la rotation va également en diminuant et l'on obtient plusieurs glucosides particuliers (glucobioses) que l'on peut concevoir comme représentant la combinaison d'une molécule de glucose β par son groupe réducteur avec une autre molécule du même glucose par l'une des fonctions alcooliques de celui-ci.

Comme on l'a vu plus haut, on a pu isoler à l'état cristallisé deux de ces glucobioses : 1^o le *gentiobiose* dont le pouvoir rotatoire est $+ 10^{\circ}$ environ, et dans lequel l'union du groupe réducteur paraît se faire avec la fonction alcoolique primaire,

car ce glucobiose se forme toujours en grande proportion.

20 Le *cellobiose*, dont le pouvoir rotatoire est $+ 33^{\circ},3$ environ, et dans lequel, d'après W. N. Haworth et G. C. Leitch⁽¹⁾, le groupe réducteur serait probablement uni à l'une des fonctions alcooliques secondaires de l'autre molécule, supposition qui s'accorderait avec le fait, sur lequel nous avons insisté plus haut, que la proportion de cellobiose formé est très faible, ce qui rend sa séparation difficile.

Nous admettons que la synthèse biochimique de ces deux glucobioses est effectuée par deux ferments distincts : la *gentiobiase* et la *cellobiase*, existant simultanément avec la glucosidase β dans l'émulsine des amandes.

II. — Si l'on fait agir l'extrait aqueux préparé à froid de levure basse desséchée sur une solution alcoolique de glucose, c'est le glucose α qui entre en combinaison avec l'alcool en donnant un alcoolglucoside α . La réaction s'effectue sous l'influence de la *glucosidase* α , ferment spécial existant dans l'extrait ; elle se manifeste par une augmentation de la rotation droite du mélange.

Lorsqu'on fait agir le même produit fermentaire sur une solution aqueuse concentrée de glucose, la rotation va aussi en augmentant et l'on obtient plusieurs glucobioses particuliers qui sont vraisemblablement une combinaison d'une molécule de glucose α par son groupe réducteur avec une autre molécule de ce glucose α par une des fonctions alcooliques de celui-ci.

Le revertose de Croft-Hill est le seul de ces glucobioses que l'on ait obtenu de cette façon. Encore reste-t-il quelque doute sur son existence réelle.

Mais le maltose doit faire partie également des glucobioses qui se forment dans ces conditions ; cependant on ne l'a pas isolé jusqu'ici.

(1) The constitution of the Disaccharides. — Part. III. Maltose (*Journ. chem. Soc.*, CXV, p. 809, 1919).

III. — Avec le galactose, on obtient, en se servant des mêmes produits fermentaires, des résultats tout à fait analogues à ceux qui viennent d'être résumés, ce qui rapproche singulièrement ce sucre du glucose :

Alcoolgalactosides β en faisant agir l'émulsine (galactosidase β) sur des solutions alcooliques de galactose. Diminution de la rotation pendant la réaction.

Galactobioses, en faisant agir l'émulsine sur une solution aqueuse concentrée de galactose. Deux galactobioses cristallisés ont pu être isolés des produits obtenus de cette façon. Diminution de la rotation pendant la réaction.

Alcoolgalactosides α , en faisant agir l'extrait aqueux de levure basse desséchée sur des solutions alcooliques de galactose. Augmentation de la rotation pendant la réaction.

Restait seulement à rechercher si la même analogie s'observerait en faisant agir l'extrait de levure basse desséchée sur une solution aqueuse concentrée de galactose, et si l'on obtiendrait des galactobioses analogues aux glucobioses obtenus de la même façon avec le glucose.

L'expérience qui suit est à cet égard, tout à fait démonstrative, car bien qu'on n'ait pas réussi à isoler les produits formés, il n'est pas douteux que ces produits soient des galactobioses.

Avec du galactose purifié par trois cristallisations successives dans l'alcool à 75° et séché à l'air on a fait le mélange suivant :

Galactose	400 g.
Macéré aqueux de levure basse séchée au vingtième	Q. s. p. 1000 cm ³
Toluène.	Q. s.

qu'on a placé dans une étuve chauffée à + 35° en ayant soin d'agiter fréquemment.

Après 24 heures, bien qu'il restât encore une petite quantité

de sucre non dissous, on a filtré le mélange qui accusait au tube de 10 centimètres une rotation de $+ 31^{\circ}32'$.

On a dosé le galactose entré en dissolution et l'on a trouvé 379 g., 70 pour 1.000 cm³. Après quoi, on a abandonné le mélange, à la température du laboratoire, du 14 mars 1915 au 18 juillet 1916. Voici les rotations qui ont été relevées du commencement à la fin de la réaction ($l = 1$) :

14 mars 1915.	+ 31°32'
14 mai 1915	+ 33°4'
24 août 1915	+ 35°8'
31 décembre 1915	+ 36°
18 juillet 1916	+ 36°8'

On voit que la réaction, caractérisée par une augmentation de la rotation droite, était à peu près terminée au bout de neuf mois environ, et que cette augmentation s'élevait en dernier lieu, pour des observations *au tube de 2 décimètres*, à $9^{\circ}12'$.

Après avoir maintenu le mélange dans un bain-marie bouillant pendant vingt minutes pour détruire le ferment, on l'a laissé refroidir et filtré.

On l'a dilué, puis déféqué complètement avec de l'extrait de Saturne, après quoi, l'excès de plomb ayant été éliminé par l'hydrogène sulfuré, on a distillé à fond sous pression réduite.

On a obtenu ainsi un résidu à consistance d'extrait, encore assez coloré, qui renfermait le galactose non entré en réaction, les galactobioses supposés formés et les impuretés provenant du macéré de levure que la défécation n'avait pas précipitées.

La difficulté était d'éliminer le galactose du mélange, de façon à pouvoir obtenir la cristallisation du ou des galactobioses. Disons de suite que cette difficulté n'a pas été surmontée. Voici très brièvement les essais qui ont été tentés à ce sujet.

On a d'abord repris le résidu à l'ébullition par une quantité suffisante d'alcool éthylique à 75°. La solution obtenue a été abandonnée pendant une quinzaine de jours à la température du laboratoire et il s'est déposé une assez forte proportion de cristaux constitués par du galactose presque pur.

Après les avoir séparés, on a ajouté à la liqueur-mère un dixième environ de son volume d'éther, ce qui a provoqué le dépôt d'un extrait sirupeux qui s'est transformé en cristaux, transformation qui a duré plusieurs mois. Les cristaux ainsi obtenus étaient encore du galactose.

La cristallisation terminée, la liqueur (alcool-éther) a été distillée à fond sous pression réduite, laissant un résidu sensiblement sec, pesant 108 grammes.

Ce résidu a été dissous à l'ébullition dans la plus petite quantité possible d'alcool méthylique pur (99°.5). A la solution refroidie, on a ajouté son volume du même alcool méthylique et déterminé ainsi la précipitation d'un extrait pesant après dessiccation 25 grammes environ.

La solution méthylique évaporée a fourni 78 grammes de résidu. Ce résidu a été traité à onze reprises successives par de l'alcool à 95° bouillant, en employant chaque fois 100 cm³ de cet alcool. Seules, les six premières reprises ont laissé déposer des cristaux et ceux-ci étaient encore des cristaux de galactose.

Aucun autre produit ne s'étant séparé, on a réuni tous ces liquides ; on les a distillés à sec et on a redissous le résidu dans l'eau. On a cherché ensuite, en ajoutant à la solution de la levure basse très fraîche et 1 g., 50 de glucose, à détruire le reste du galactose par fermentation, espérant que peut-être les galactobioses ne seraient pas touchés (¹).

(¹) Il fallait pour cela que le ferment de la levure basse *desséchée*, l'agent de la réaction, n'existât pas dans la levure *fraîche* ou n'y existât qu'en traces infimes.

Celle-ci paraissant très avancée au bout d'une dizaine de jours, on l'a arrêtée en portant le liquide à l'ébullition.

On a filtré et évaporé à sec ; il est resté 27 grammes de résidu que l'on a traité par de l'alcool à 95° bouillant ; mais la solution abandonnée dans le laboratoire pendant plusieurs mois n'a pas donné de produit cristallisé.

Dans ces conditions, on s'est résigné à étudier, sur le produit entré en solution, l'action de la phénylhydrazine d'une part et celle de l'acide sulfurique étendu, bouillant, d'autre part.

1° On a chauffé au bain-marie bouillant, pendant une heure, le mélange suivant :

Résidu provenant de l'évaporation de la solution alcoolique	0 g., 1962
Eau distillée q. s. pour	30 cm ³
Phénylhydrazine au 1/10 (Sol. acétique).	6 cm ³

Le liquide s'est légèrement troublé ; on l'a filtré bouillant et on a obtenu un filtrat très limpide qui s'est fortement troublé par refroidissement et a donné un dépôt cristallisé jaune : osazone d'un galactobiose, laquelle doit être soluble dans l'eau bouillante.

2° On a préparé la solution suivante :

Produit provenant de l'évaporation de la solution alcoolique	0 g., 1962
Acide sulfurique à 10 g. pour 100 cm ³	10 cm ³
Eau q. s. pour	25 cm ³

solution dans laquelle l'acide sulfurique était à 4 grammes pour 100 cm³.

On titre immédiatement, en opérant sur 10 cm³, le pouvoir réducteur de la solution et l'on trouve que les 25 cm³ précipitent 0 g., 1374 de Cu.

Le reste du liquide est chauffé au bain-marie bouillant, en tube scellé pendant 5 heures ; on laisse refroidir et on fait un

nouveau titrage sur 10 cm³ et l'on constate que la solution hydrolysée tout entière précipite 0 g., 1896 de Cu.

L'hydrolyse a donc déterminé une augmentation du pouvoir réducteur, dans une proportion qui rappelle ce qui se passe dans le dédoublement d'un certain nombre d'hexobioses réducteurs en hexoses.

Ainsi, en résumé, en faisant agir la levure basse desséchée sur une solution aqueuse de galactose, on a constaté : 1° une augmentation de la rotation droite de la solution ; 2° la formation de produits qui donnent avec la phénylhydrazine une osazone soluble à chaud et dont le pouvoir réducteur augmente notablement sous l'influence de l'acide sulfurique étendu bouillant. A cet égard, les analogies entre le galactose et le glucose se sont donc continuées et il semble que l'on puisse admettre qu'il s'est formé des galactobioses à pouvoir rotatoire plus élevé que le pouvoir rotatoire stable du galactose.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES CHLOROFORMIATES DE MÉTHYLE CHLORÉS

NOTE DE MM. ANDRÉ KLING, D. FLORENTIN, A. LASSIEUR
ET R. SCHMUTZ

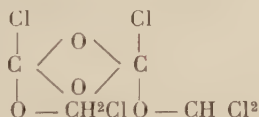
Au cours de recherches sur la nature des « gaz » utilisés par l'ennemi, il nous a été donné d'étudier, dans un but d'identification, les dérivés chlorés du chloroformiate de méthyle, en particulier les dérivés monochloré : $\text{Cl-CO}^2\text{CH}^2\text{Cl}$,

et dichloré : $\text{Cl}-\text{CO}^2\text{CHCl}^2$, non encore décrits exactement dans la bibliographie.

En effet, en 1887 ⁽¹⁾, Hentschell avait étudié les produits obtenus par chloration du formiate de méthyle; en particulier, il avait obtenu le dérivé trichloré :



en poussant à fond la chloration du chloroformiate de méthyle en présence de la lumière solaire vive. Il avait très correctement décrit ce composé, mais au cours de son travail, il avait nettement méconnu l'existence des dérivés monochloré : $\text{Cl} - \text{CO}^2\text{CH}^2\text{Cl}$ et dichloré : $\text{Cl} - \text{CO}^2\text{CH Cl}^2$ qui devaient se produire par chloration plus modérée. Bien plus, lorsque Hentschell se trouva en présence d'une fraction isolée du produit de la chloration et bouillant vers $108-109^\circ$ ($D_{14}^\circ = 1.4786$) il lui attribua la formule $\text{C}^4\text{H}^3\text{Cl}^3\text{O}^4$ et une constitution, fort peu vraisemblable, représentée par le schéma suivant :

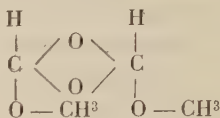


bien que la densité de vapeur qu'il lui trouva ne fut que la moitié environ de celle qu'aurait dû posséder un composé répondant à la formule ci-dessus indiquée.

L'auteur admettait implicitement que, dans la chloration du formiate de méthyle, il ne pouvait certainement pas se produire ni chloroformiate de chlorméthyle, ni chloroformiate de dichlorméthyle parce que ces produits devaient être instables. Et, en faveur de la formule qu'il proposait pour représenter le produit de point d'ébullition $108-109^\circ$, il avan-

⁽¹⁾ *Journal für praktische chemie* (II), t. 36 (1887), p. 99, 209, 305, 469. Cette série avait déjà d'ailleurs été étudiée par CAHOURS (*Annales de Ch. et Phys.* (3), t. 19, p. 342) et par L. HENRY (*D. Ch. G.* t. 6, p. 742) mais les résultats de ces auteurs étaient, ou peu précis, ou entachés d'erreurs graves, ainsi qu'Hentschell l'a montré.

çait cette opinion gratuite : que l'éther formique liquide devait être considéré comme un dérivé de l'acide diformique, pouvant s'écrire :



En réalité, comme nous le verrons plus loin, l'erreur d'Hentschell a consisté à considérer comme espèce chimique définie un mélange des chloroformiates de méthyle mono et dichloré, mélange qui, par suite des valeurs très voisines des points d'ébullition de ses deux constituants, distille sensiblement à point fixe, comme le ferait un corps pur, mais dont cependant les fractions de tête, de cœur et de queue présentent des teneurs en chlore fort variables.

1. — Préparation des chloroformiates de méthyle chlorés.

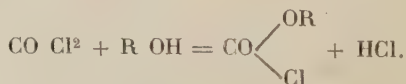
Les chloroformiates de méthyle chlorés peuvent être envisagés comme dérivant soit de l'éther méthylique de l'acide formique $\text{H} - \text{CO} \text{ OH}$, soit de l'éther méthylique de l'acide

chlorocarbonique $\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{Cl} \end{array}$. En effet la chloration modérée

des éthers formiques $\text{H} - \text{COO R}$ conduit à des dérivés :

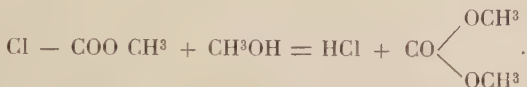


absolument identiques à ceux obtenus en faisant agir, à froid, le phosgène sur les alcools :



D'où deux modes de préparation pour obtenir les chloroformiates chlorés :

1° *En partant du phosgène.* — On prépare tout d'abord le chloroformiate de méthyle $\text{Cl} - \text{CO}^2\text{CH}^3$ en faisant agir le phosgène sur l'alcool méthylique. Au cours de cette réaction, il est absolument nécessaire de maintenir la température au-dessous de 10° , sinon le chloroformiate formé réagit à son tour sur une seconde molécule d'alcool méthylique pour donner le carbonate de méthyle :



Il est d'ailleurs difficile d'éviter complètement cette formation de carbonate, mais le chloroformiate obtenu peut finalement être aisément purifié par distillation. Purifié il bout à $71-71.5$ sous la pression ordinaire ($D_{15} = 1.237$) (1).

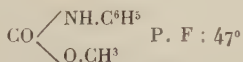
Pratiquement, d'ailleurs, on peut soumettre à la chloration le produit brut obtenu par action du phosgène sur l'alcool. A cet effet, il est placé dans un ballon de verre et porté à une température voisine de $65^\circ-70^\circ$. On y fait alors barboter un courant de chlore, en même temps qu'on expose le ballon où s'effectue la réaction à une vive lumière émanant, soit d'une lampe à arc, soit mieux d'une lampe à incandescence du type 1/2 watt.

(1) Au cours de nos recherches nous avons eu l'occasion d'étudier l'action de l'iodure de sodium sur le chloroformiate de méthyle ; la réaction qui se produit peut être ainsi formulée :



Elle est théorique et, en particulier, le rendement en iodure de méthyle est pratiquement quantitatif.

Avec l'aniline, en solution aqueuse, le chloroformiate de méthyle donne l'éther méthylique de l'acide phényl-aminocarbonique :



déjà décrit par Hentschell.

Il faut éviter de faire arriver le chlore avant que le ballon n'ait été insolé, sinon on s'expose à voir se produire une violente explosion au moment où, le courant de chlore ayant passé pendant quelque temps, on procède à l'éclairement de la masse, éclairement nécessaire à la chloration régulière; cette explosion est le résultat de la brusque combinaison du chlore qui, sans agir sur lui à l'obscurité, s'est dissous dans le liquide

Pour obtenir le dérivé monochloré dans un état de pureté satisfaisant, il est bon d'arrêter la chloration avant que le chloroformiate de méthyle ait totalement disparu, car il est plus aisé de séparer celui-ci du dérivé monochloré que ce dernier du dérivé dichloré.

Par fractionnement à la pression ordinaire, ou sous pression réduite, on arrive à isoler un produit distillant vers 106° - 107° , sous 760 mm. qui est constitué en majeure partie par le chloroformiate de méthyle monochloré: $\text{Cl} - \text{CO}^2\text{CH}^2\text{Cl}$, souillé d'une petite quantité de dérivé dichloré :



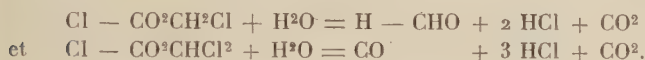
A titre d'exemple voici quelles sont les constantes de 2 fractions provenant d'une de nos opérations :

P. E.	D_{15}	Teneurs en chlore
1 ^o 52-52 ^o 5/100 mm. ou 106-106 ^o 5/760 mm.	1.462	55,4 o/o
2 ^o 52 ^o 5-53 ^o /100 mm. ou 106 ^o 5-107/760 mm.	1.465	55,9 o/o
Teneur en chlore calculée pour $\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^2\text{O}^2$		55,0 o/o
Poids moléculaire (dans le benzène).		133 (1)
— — calculé		129

La constitution de ce produit est en outre démontrée

(1) Il y a lieu de rappeler que la substance obtenue par Hentschell avait un poids moléculaire (déterminé par sa densité de vapeur) voisin de 143, ce qui n'a pas empêché l'auteur de doubler la molécule pour expliquer la teneur anormale du produit en chlore.

par la nature des produits auxquels son hydrolyse donne naissance. En effet les chloroformiates de méthyle monochloré et dichloré, au même titre d'ailleurs que tous les composés renfermant les groupes OCH_2Cl et OCHCl_2 , fournissent respectivement : le premier de l'aldéhyde formique, le second de l'oxyde de carbone d'après les équations :



Ces réactions sont quantitatives (1).

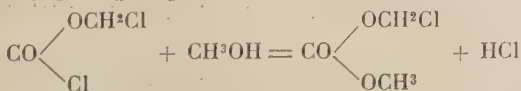
Du dosage des quantités d'aldéhyde formique et d'oxyde de carbone obtenues par hydrolyse d'un mélange on peut donc déduire les quantités respectives des 2 constituants que renferme le mélange.

C'est ainsi, par exemple, que les 2 fractions dont il a été question plus haut nous ont fourni par hydrolyse les résultats suivants (molécule o/o) :

	H — CHO	CO
1 ^{re} Fraction	90,8 o/o	9,3
2 ^e —	91,3 o/o	8,6

Ces résultats montrent d'ailleurs nettement que l'hydrolyse est quantitative.

Une autre preuve en faveur de la constitution que nous attribuons à la fraction bouillant entre 106-107° sous 760 mm. nous est fourni par l'action exercée sur elle par les alcools, en particulier par l'alcool méthylique qui donne naissance au carbonate de méthyle monochloré :



(1) C'est M. Délépine qui a utilisé pour la première fois ce procédé de dosage déjà signalé par Hentschell.

carbonate qui sera décrit dans une note ultérieure. Tous ces faits ne laissent aucun doute quant à la constitution du dérivé ainsi obtenu.

Si, au lieu du chloroformiate monochloré, on veut au contraire obtenir le dérivé dichloré, on doit pousser la chloration assez loin, de façon à former un mélange des dérivés dichloré et trichloré, dérivés dont les points d'ébullition sont assez éloignés l'un de l'autre (17° environ d'écart) pour qu'un fractionnement convenable soit possible. En pratique, on peut arrêter la chloration au moment où la densité du liquide est voisine de 1,60.

Par distillation fractionnée on isole alors une fraction bouillant vers 110°-111°.

Voici, à titre d'exemple, les constantes de 2 fractions les plus riches en dérivés obtenus au cours d'une de nos préparations.

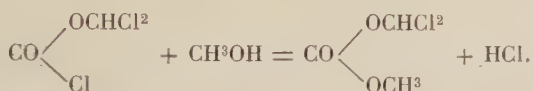
	P. Eb. S/50 mm.	P. Eb. S/760 mm.	Teneur en Cl.	D ₁₅	Produits d'hydrolyse	
					Molécules de CO	Molécules de H-CHO
1°.	40-41°	110-110°5	64,7	1,556	0,882	0,12
2°.	41-42°	110,5-111°	65,1	1,562	0,865	0,09
Théorie . .	—	—	65,1	1,00	—	0

De ces résultats on déduit que la première fraction est constituée par un mélange des chloroformiates de méthyle mono et dichloré renfermant 88 o/o de dérivé dichloré et 12 o/o de dérivé monochloré, tandis que la seconde renferme

en outre une faible quantité de dérivé trichloré, soit environ 4 o/o.

Ces faits font ressortir la très grande difficulté que l'on éprouve à préparer les dérivés chlorés dans un grand état de pureté et cela quels que soient les soins que l'on prenne pour conduire la préparation et les rectifications, ils expliquent jusqu'à un certain point, pourquoi Hentschell, en présence de leur mélange, a cru opérer sur un corps pur.

La constitution du dérivé dichloré est démontrée, en outre, par la formation de carbonate de méthyle dichloré asymétrique, lorsqu'on fait agir sur lui l'alcool méthylique :



En raison des difficultés signalées ci-dessus il nous semblait difficile d'obtenir le chloroformiate de méthyle dichloré à un état de pureté nous satisfaisant lorsque, procédant à l'analyse d'un phosgène d'origine allemande, il nous a été donné de l'isoler de ce dernier produit et cela à un grand état de pureté, car il n'était accompagné d'aucun autre dérivé chloré du chloroformiate de méthyle.

Il est vraisemblable que la présence de ce corps dans les phosgènes industriels allemands doit être attribuée à une réaction s'exerçant entre l'oxychlorure de carbone, l'oxyde de carbone et l'acide chlorhydrique en présence du catalyseur utilisé pour préparer le phosgène. Il serait donc intéressant de chercher les conditions exactes de cette synthèse, car elle constituerait l'un des cas, à notre connaissance assez peu nombreux encore, où des gaz simples interviennent pour donner une molécule organique déjà compliquée, et qui, de plus, est susceptible de servir de point de départ à plusieurs autres synthèses.

Enfin, en poussant la chloration à fond on obtient, ainsi

qu'Hentschell l'a signalé, le chloroformiate de méthyle trichloré. Ce dernier, étant le terme final de la série, peut aisément être obtenu dans un grand état de pureté.

Cette dernière phase de la chloration est assez pénible et la vitesse d'absorption du chlore plus lente. Cependant, en catalysant la réaction à l'aide d'une lumière fournie par une lampe 1/2 watt de 3.000 bougies, nous avons, en 13 heures, transformé 600 g. de dérivé monochloré en dérivé trichloré ($D_{15} = 1.642$).

2° *En partant du formiate de méthyle.* — Hentschell a indiqué qu'en dirigeant un mélange de chlore et de vapeurs de formiate de méthyle dans un récipient chauffé et soumis à l'action de la lumière du jour on obtenait les mêmes produits qu'en chlorant le chloroformiate de méthyle. En particulier le chloroformiate de méthyle et le mélange de dérivés mono et dichloré (considéré par Hentschell comme une substance unique) se forment aisément ainsi. Cet auteur obtint même des carbonates chlorés P. E. : 175-180°, parce que, sans aucun doute, son formiate contenait encore du carbonate de méthyle.

Nos essais ont pleinement confirmé le travail d'Hentschell quant à l'identité des chloroformiates obtenus. Toutefois, au cours de l'étude des propriétés des substances agressives ainsi préparées, nous avons constaté, ainsi que nous le verrons plus loin, des différences marquées avec celles des chloroformiates dérivés du phosgène, en particulier au point de vue résistance vis-à-vis des chlorures de fer et d'aluminium. M. Delépine, qui a remarqué également ces différences, les a attribuées, avec beaucoup de vraisemblance, à la présence possible de formiate de dichlorométhyle : $H - CO^2CHCl_2$, mais néanmoins l'existence de ce dernier corps, bien que très probable, n'a pu être mise en évidence d'une façon certaine.

Dans nos essais, nous avons chloré le formiate de méthyle sous forme liquide et non à l'état de vapeur, cette opération

ne présentant pas de dangers d'explosion supérieurs à celle qui consiste à chlorer le chloroformiate, mais à condition de toujours insoler le ballon et son contenu avant d'y admettre le chlore.

En conduisant convenablement la chloration on peut isoler, à un état de pureté voisin de 90 o/o, les chloroformiates de méthyle mono et dichloré. Lorsque la chloration est poussée à fond elle fournit en définitive le dérivé trichloré dans un grand état de pureté, par suite de l'absence de dérivés chlorés du carbonate de méthyle.

II. — Propriétés physiques des chloroformiates de méthyle chlorés

1° *Chloroformiate de méthyle monochloré* : $\text{Cl-CO}^2\text{CHCl}^2$.

— Ainsi que nous l'avons indiqué plus haut, l'échantillon le plus pur que nous ayons réussi à préparer contenait encore 8,6 o/o de dérivé dichloré ; ses constantes étaient les suivantes :

P. Eb. s/100 mm.	52°5 - 53°.
— s/760 mm.	106°5-107°.
D. 15 = 1.465	

Il est probable que le point d'ébullition du produit pur est proche de 106° et sa densité voisine de 1.456, valeur calculée en tenant compte de la présence de 8,6 o/o de dérivé dichloré $D_{15} = 1.560$.

Tel que nous l'avons eu en main, c'est un liquide assez mobile qui, sous très forte dilution, possède une odeur éthérée, mais qui, pour des concentrations plus élevées, est lacrymogène et suffocant.

2° *Chloroformiate de méthyle dichloré* : $\text{Cl-CO}^2\text{CHCl}^2$. — L'échantillon le plus pur que nous ayons pu obtenir a été

extrait d'un phosgène allemand ; il a fourni à l'analyse les valeurs suivantes :

	Trouvé	Calculé
Chlore	65,0	65,1
H-CHO produit par hydrolyse :	o	o
CO	135 cc. 8 p. gr.	136 cc. 5

Ses constances étaient :

D_{15}	1,560
P. d'E. sous 100 mm. =	54-55°
— — 760 mm. =	110°-111°

C'est un liquide assez mobile, incolore, d'odeur éthérée, il est assez lacrymogène et suffocant.

3° *Chloroformiate de méthyle trichloré* : $\text{Cl-CO}^2\text{CCl}^3$. —
Teneur en chlore de l'échantillon : 71,7 o/o.

$D_{15} = 1,655$ (pour un échantillon provenant du formiate).
et 1,653 (— — — — — provenant du phosgène).
P. Eb. : 49°/50 mm.
et 127°/760 mm.

Il se présente sous la forme d'un liquide incolore, très peu lacrymogène, mais très suffocant. Son odeur rappelle celle du phosgène, auquel, ainsi que nous l'indiquerons plus loin, il est en tout point comparable.

Il y a lieu de remarquer que ce dérivé chloré, même lorsqu'on le distille dans le vide, subit une légère décomposition ⁽¹⁾; le phosgène ainsi produit se dissout dans le liquide dont il abaisse le poids spécifique. Les échantillons dont nous donnons la densité ont été distillés sous 50 mm. de Hg.

(1) HENTSCHELL a indiqué que vers 300° la densité de vapeur de ce corps tombait à la moitié de sa valeur normale par suite de sa décomposition totale en phosgène : $\text{C}^2\text{O}^4\text{Cl}^4 = 2\text{COCl}^2$ et il avait même songé à utiliser cette réaction comme méthode de préparation du phosgène, corps très difficile à obtenir à cette époque.

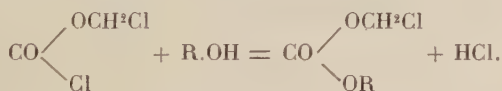
III. — Propriétés chimiques des chloroformiates de méthyle chlorés

a) *Chloroformiate de méthyle monochloré*. — Sa réaction la plus caractéristique est celle suivant laquelle s'effectue son hydrolyse, laquelle se réalise quantitativement suivant l'équation :



Cette hydrolyse, déjà très appréciable à la température ordinaire, est très rapide à chaud, ou même à froid en présence d'alcalis.

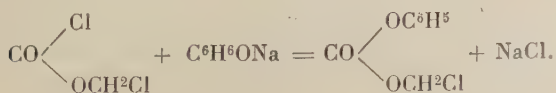
Avec les alcools, le chloroformiate monochloré réagit violemment en donnant les carbonates de méthyle monochlorés correspondants :



L'iodure de sodium le décompose, mais seulement vers 90-100°, avec production d'oxyde de carbone et d'acide carbonique.

Les chlorures anhydres de fer et d'aluminium décomposent le chloroformiate de méthyle monochloré ; à froid cette action est à peu près nulle, mais elle devient très rapide vers 70° ; le gaz dégagé est constitué par de l'oxychlorure de carbone à peu près pur.

En faisant réagir, à la température ordinaire, une molécule de ce corps sur une molécule de phénate de soude en solution aqueuse (solution sensiblement normale), il se forme un carbonate mixte de phényle et de monochlorméthyle suivant l'équation :

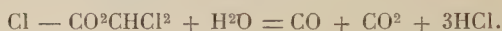


En pratique, on verse goutte à goutte, à l'aide d'un entonnoir à brome, le chloroformiate dans la solution de phénate de soude refroidie à l'aide d'eau glacée. Quand l'affusion est terminée, on attend quelques heures, on épuise à la benzine, on sèche la solution sur du chlorure de calcium anhydre, puis on sépare le corps cherché par fractionnement. Il se produit également une petite quantité de carbonate de phényle : $\text{CO}^3(\text{C}^6\text{H}^5)^2$ P. F : 76-77°, P. E : 301-302°.

Le carbonate mixte de phényle et monochlorométhyle est un liquide possédant une odeur phénolique, non agressif, de densité $D_{23} = 1,255$, bouillant à 122-124° sous 13 mm.

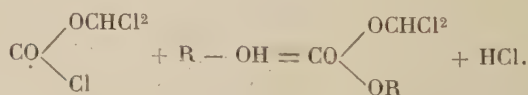
Sa teneur en chlore a été trouvée de 19,3 o/o (calculé pour $\text{C}^8\text{H}^7\text{O}^3\text{Cl}$: 19,0 o/o). Il s'hydrolyse difficilement, sous l'action de l'eau, en produisant de l'aldéhyde formique.

b) *Chloroformiate de méthyle dichloré*. — L'hydrolyse de ce dérivé se produit quantitativement suivant l'équation :



Déjà notable à froid, elle devient très rapide à chaud, ou lorsque, même à froid, elle est réalisée en milieu alcalin.

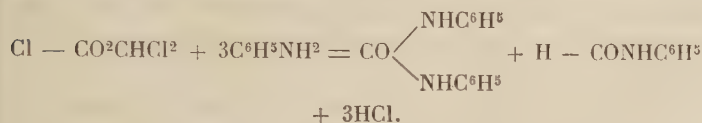
Avec les alcools, le chloroformiate dichloré donne les carbonates chlorés correspondants :



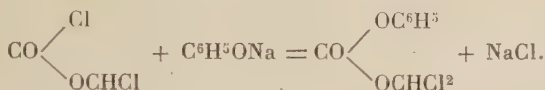
L'iodure de sodium réagit également à chaud sur ce corps, avec production d'oxyde de carbone, d'iode et d'acide iodhydrique.

Les chlorures anhydres de fer et d'aluminium décomposent sensiblement à froid le chloroformiate de méthyle dichloré ; vers 80° la réaction devient assez vive. les gaz dégagés sont constitués par du phosgène, de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone ; il se produit également du chloroforme.

En solution aqueuse ou benzénique, l'aniline réagit sur le chloroformiate de méthyle dichloré avec formation de formanilide et de diphenylurée symétrique suivant l'équation :



Le phénate de soude, en solution aqueuse donne, dans les mêmes conditions que le dérivé monochloré, un carbonate mixte :



Le carbonate mixte de phényle et de dichlorométhyle est un liquide incolore, d'odeur phénolique et légèrement piquante.

Teneur en chlore : 31,8 o/o. Calculé pour $\text{C}^8\text{H}^6\text{O}^3\text{Cl}^2$: 32,1 o/o.
 $\text{D}_{23} = 1,34$. P. Eb. : 124-125°/14 mm.

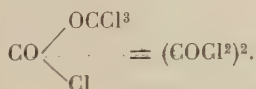
Par refroidissement il cristallise et fond alors à 14°5.

Par hydrolyse alcaline il fournit du phénol et de l'oxyde de carbone.

CO dégagé par gr. : Trouvé : 92 cc. — Calculé : 101 cc.

c) *Chloroformiate de méthyle trichloré*. — Les principales propriétés de ce produit ultime de la chloration ont déjà été indiquées par Hentschell.

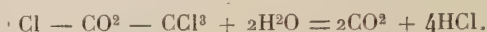
D'une façon générale on peut dire qu'il se comporte exactement comme le phosgène, dont il possède la même composition centésimale :



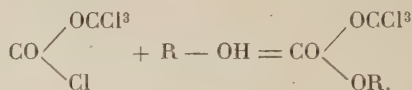
C'est donc avec juste raison que des chimistes anglais ont proposé de lui donner le nom de *Diphosgène*.

Il est fort probable que, tout au moins en présence de certains réactifs, il possède une autre structure que celle qu'on est amené à lui attribuer en raison de son mode de préparation.

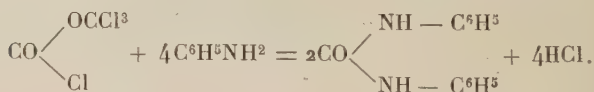
Le chloroformiate de méthyle trichloré n'est décomposé que très lentement à froid et peu rapidement à chaud, par contre, en présence d'alcalis, son hydrolyse est assez rapide et a lieu suivant l'équation :



Avec les alcools, comme les autres chloroformiates, il fournit les carbonates chlorés asymétriques correspondants :

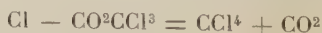


Avec l'aniline, ou plus exactement avec l'eau d'aniline en excès, à l'exemple du phosgène⁽¹⁾ il se transforme *quantitativement* en diphénylurée symétrique (P. F. : 235-236°).



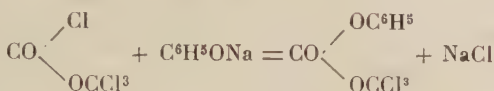
Si, au contraire, la quantité d'eau d'aniline en présence est insuffisante, il se produit un mélange d'isocyanate de phényle : $\text{O} = \text{C} = \text{N} - \text{C}^6\text{H}^5$ et du chlorure de l'acide phénylaminocarbone : $\text{Cl} - \text{CO} - \text{NHC}^6\text{H}^5$.

Les chlorures d'aluminium et de fer anhydres lui font subir une décomposition catalytique avec production de tétrachlorure de carbone et d'acide carbonique :



⁽¹⁾ A. KLING et R. SCHMUTZ, *C. R.*, t. CLXVIII, p. 773 et 891.

Avec le phénate de soude il fournit le carbonate mixte de phényle et de trichlorméthyle :



Ce carbonate se présente sous forme de beaux cristaux (par cristallisation dans la benzine) fondant à 66°; son odeur rappelle quelque peu celle du phosgène ou plutôt celle du carbonate de méthyle hexachloré :

Teneur en chlore : 41,4 o/o.

Calculée pour $\text{C}^6\text{H}_5\text{O}^3\text{Cl}^3$ 41,7 o/o.

SUR QUELQUES COMBINAISONS DU ZIRCONIUM ET SUR L'HYDROLYSE DE SES SELS

PAR M. ED. CHAUVENET.

FLUORURES. — Le fluorure de zirconium a été obtenu par Sainte-Claire-Deville ⁽¹⁾ et par Sainte-Claire-Deville et Caron ⁽²⁾, soit en dirigeant un courant d'acide fluorhydrique sur de la zircone chauffée à haute température, soit en faisant passer du gaz chlorhydrique sur un mélange de zircone et de fluorure de calcium porté au rouge, soit enfin en chauffant

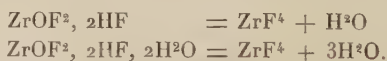
⁽¹⁾ *Ann. de chim. et de phy.*, t. 5, 1865, p. 109.

⁽²⁾ *Ibid.*, t. 49, 1857, p. 84.

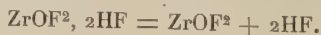
de l'oxyde de zirconium en présence de vapeurs de fluorhydrate de fluorure d'ammonium.

Il m'a paru plus simple de préparer ce produit en décomposant par la chaleur (200° environ) et dans une atmosphère fluorhydrique le fluorure acide de zirconyle anhydre ou hydraté, ZrOF^2 , 2HF et ZrOF^2 , 2HF , $2\text{H}^2\text{O}$. Cette dernière combinaison s'obtient sans difficulté, il suffit, en effet, d'évaporer une dissolution de zircone hydratée dans de l'acide fluorhydrique jusqu'à apparition de cristaux. Le produit essoré et desséché à l'air jusqu'à poids constant répond à la composition ZrF^4 , $3\text{H}^2\text{O}$; il est signalé dans la littérature chimique sous le nom d'hydrate de fluorure de zirconium. Or il est peu probable que ce produit possède une telle constitution. De l'étude du zirconium il se dégage en effet nettement, d'une part que les composés de cet élément ont une tendance très marquée à s'hydrolyser, et d'autre part que les combinaisons hydratées de ce métalloïde doivent être considérées non comme des dérivés du zirconium, mais comme des dérivés du radical zirconyle (ZrO); je montrerai plus loin que l'existence de ce radical a été mise en évidence en particulier par des mesures de conductivité électrique, de cryoscopie et de thermochimie.

Les réactions qui donnent naissance au fluorure de zirconium sont les suivantes :



Le produit est insoluble dans l'eau; à froid il absorbe de l'acide fluorhydrique, probablement jusqu'à obtention de l'acide fluo-zirconique ZrF^6H^2 . ZrOF^2 , 2HF , $2\text{H}^2\text{O}$ est stable dans l'air sec et même dans le vide à la température ordinaire; à 100° il commence à se déshydrater et à 140° il perd ses deux molécules de H^2O et donne donc ZrOF^2 , 2HF . Audessous de 140° et à l'air ordinaire, le fluorure acide de zirconyle met en liberté les deux molécules de HF et le résidu est constitué par du fluorure neutre de zirconyle :



A froid, cette combinaison absorbe deux molécules d'acide fluorhydrique, et le dérivé acide est régénéré. Le fluorure de zirconyle s'obtient encore très facilement de la manière suivante : le fluorure acide et hydraté est soluble dans l'eau, mais si la dissolution est étendue, il se dépose un produit, lequel desséché jusqu'à poids constant, possède la composition $\text{ZrOF}^2, 2\text{H}^2\text{O}$; à 100° cet hydrate perd 1 mol. $5\text{H}^2\text{O}$ et à 120° , la déshydratation est totale. A cette température, on obtiendrait donc le fluorure neutre de zirconyle anhydre ZrOF^2 .

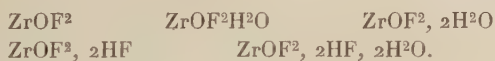
D'après ce qui précède, il résulte que les combinaisons fluorées du zirconium peuvent être divisées en deux groupes :

1° combinaisons du fluorure de zirconium ;

2° combinaisons du fluorure de zirconyle.

A la première catégorie appartiennent le fluorure de zirconium proprement dit ZrF^4 , l'acide fluozirconique ZrF^6H^2 et les fluozirconates de formule générale ZrF^6MH , ZrF^6M^2 et ZrF^6M^n ($n > 2$).

La deuxième catégorie comprend le fluorure de zirconyle et ses dérivés acides et hydratés :



Combinaisons du chlorure de zirconium avec la pyridine. — Le chlorure de zirconium est très soluble dans la pyridine : à 19° , 100 cm^3 de dissolution renferment 21 grammes environ de ZrCl^4 ; la dissolution se fait avec un vif dégagement de chaleur. Après évaporation lente et à l'abri de l'humidité de la solution pyridinée, on constate un dépôt abondant de cristaux qui restent imprégnés de pyridine ; l'essorage est assez délicat, car il doit être fait dans une atmosphère sèche si l'on veut conserver ce produit inaltéré. Un lavage à l'éther de pétrole anhydre le débarrasse facilement de la pyridine en excès ; cependant ce traitement a l'in-

convénient d'altérer quelquefois la combinaison en enlevant une fraction de molécule de C^5H^5N combinée.

Ces cristaux sont prismatiques à peine modifiés ; ils agissent énergiquement sur la lumière polarisée et s'éteignent suivant leur allongement. Ils ont d'autre part une tension de dissociation assez notable à la température ordinaire et se trouvent souvent en partie décomposés quand on cherche à les isoler. Le produit, obtenu, comme il vient d'être dit, possède donc rarement une composition fixe, mais le plus souvent une composition comprise entre $ZrCl^4$, $3,5 C^5H^5N$ et $ZrCl^4$, $4C^5H^5N$. Par la mesure de la chaleur de fixation de n molécules de pyridine sur $ZrCl^4$ (n étant compris entre 2 molécules et 4 molécules), j'ai recherché s'il existait d'autres combinaisons pyridinées. La courbe, dont les coordonnées sont d'une part les valeurs de Q (chaleur de fixation) et d'autre part les valeurs de n , est une droite ; il n'y a donc pas de combinaison intermédiaire entre $ZrCl^4$, $2C^5H^5N$ et $ZrCl^4$, $4C^5H^5N$.

L'eau décompose ce produit en mettant en liberté de l'hydrate de zirconium (lequel se dissout si la solution est chlorhydrique). La décomposition de $ZrCl^4$, $4C^5H^5N$, qui commence dès la température ordinaire, se poursuit plus rapidement soit à 50° , soit dans le vide sec à 15° . La perte de poids cesse dès que la substance atteint la composition $ZrCl^4$, $2C^5H^5N$ (combinaison signalée par Matthews) ⁽¹⁾. Si l'on dépasse 70° - 80° , ce produit se décompose à son tour en mettant en liberté du chlorhydrate de pyridine.

Résultats thermiques. — Les deux combinaisons ont été dissoutes dans une dissolution chlorhydrique normale.

Connaissant d'une part,

la chaleur de dissolution de $ZrCl^4$	56 Cal.	3
la chaleur de dissolution de C^5H^5N	2	7
la chaleur de neutralisation de $C^5H^5N_{dis}$ par HCl_{dis} .	5	5

⁽¹⁾ *J. of Am. Ch. Soc.*, t. XX, p. 815-839.

et d'autre part,

la chaleur de dissolution de $\text{ZrCl}^4, 2\text{C}^5\text{H}^5\text{N}$	18	7
la chaleur de dissolution de $\text{ZrCl}^4, 4\text{C}^5\text{H}^5\text{N}$	19	

on peut calculer la chaleur de fixation de 2 molécules et de 4 molécules de pyridine sur le chlorure de zirconium :



soit en moyenne 27 cal. pour $1\text{C}^5\text{H}^5\text{N}$;



soit en moyenne 17 cal. 5 pour $1\text{C}^5\text{H}^5\text{N}$;



Bromures de zirconyle. — La zircone hydratée se dissout très facilement dans l'acide bromhydrique ; après évaporation suffisante à froid sur l'acide sulfurique, la dissolution laisse déposer le bromure de zirconyle $\text{ZrOBr}^2, 8\text{H}^2\text{O}$ ⁽¹⁾. En opérant l'évaporation à chaud, Knopp ⁽²⁾ a mentionné la formation d'une combinaison à laquelle il a attribué la constitution $\text{ZrO}, \text{BrOH}, 4\text{H}^2\text{O}$.

D'après le même auteur, les deux produits suivants se déposeraient à l'ébullition : $\text{ZrBr}(\text{OH})^3, 2\text{H}^2\text{O}$ et $\text{ZrBr}(\text{OH})^3, \text{H}^3\text{O}$; enfin si la dissolution est très étendue, on obtiendrait de la zircone libre. De son côté, Pajkull ⁽³⁾ a signalé l'existence de deux hydrates $\text{ZrOBr}^2, 13\text{H}^2\text{O}$ et $\text{ZrOBr}^2, 14\text{H}^2\text{O}$.

L'étude des combinaisons oxy-chlorées du zirconium m'avait conduit à classer celles-ci en deux groupes :

1) hydrates du chlorure de zirconyle ZrOCl^2 (ZrOCl^2 anhydre n'a pas été isolé) ;

2) hydrates de l'oxychlorure complexe $\text{ZrOCl}^2, \text{ZrO}^2$ ($\text{ZrOCl}^2, \text{ZrO}^2$ anhydre a été isolé).

⁽¹⁾ WEIBULL. *Jahr.*, t. 2, 1887, p. 553.

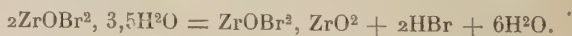
⁽²⁾ *Ann.*, t. 159, 1871, p. 36.

⁽³⁾ PAJKULL. *Jahrb.* 1873, p. 263 et 1879, p. 241.

On sait d'autre part que les chlorures métalliques présentent de grandes analogies avec les bromures ; pour ces raisons, il m'a paru intéressant de reprendre la chimie des combinaisons oxybromées de cet élément dans l'espoir de trouver des dérivés de constitution semblable à celle des oxy-chlorures.

L'évaporation suffisante au bain-marie d'une dissolution bromhydrique de $\text{Zr}(\text{OH})^1$ laisse déposer un produit se présentant en aiguilles feutrées, lesquelles, desséchées à 15° dans un courant d'air ordinaire jusqu'à poids constant, répondent à la formule $\text{ZrOBr}^2, 8\text{H}^2\text{O}$; c'est l'hydrate de Weibull. Contrairement aux indications de Knopp, c'est le même hydrate qui prend naissance quel que soit le mode d'évaporation employé, je n'ai donc pas retrouvé les combinaisons signalées par cet auteur.

Quant aux hydrates décrits par Pajkull, ils n'existent pas ; en effet, si $\text{ZrOBr}^2, 8\text{H}^2\text{O}$ est totalement débarrassé d'acide bromhydrique, il n'absorbe pas trace d'eau ; mais il n'en est pas de même si les cristaux ont retenu HBr libre ; dans ce cas les aiguilles prennent plusieurs molécules de H^2O . Ce produit est très soluble dans l'eau ; sa chaleur de dissolution est de -2 cal. 01 ; dans l'air sec et dans le vide sec, $\text{ZrOBr}^2, 8\text{H}^2\text{O}$ perd de l'eau et l'hydrate obtenu est $\text{ZrOBr}^2, 3,5\text{H}^2\text{O}$; sa chaleur de dissolution est $+9$ cal. 01. C'est le dernier terme d'hydratation du bromure de zirconyle ; en effet l'hydrate précédent est stable jusqu'à $60^\circ-70^\circ$; mais dès qu'on dépasse cette température, il abandonne de l'eau et de l'acide bromhydrique conformément à la réaction :



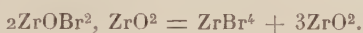
J'ai constaté en outre qu'une dissolution étendue de bromure de zirconyle N/100 laisse précipiter, après plusieurs mois, ce même oxy-bromure complexe. Ce dépôt n'est donc pas constitué par de la zircone, ainsi que l'a signalé Knopp. D'ailleurs, par la variation de la conductivité électrique, j'ai

pu suivre l'hydrolyse qui s'est effectuée de là manière suivante :



La conductivité moléculaire a varié lentement de 421 à 528; ce nombre n'ayant pas été dépassé et d'autre part la nature du précipité n'ayant pas changé, on peut conclure que $\text{ZrOBr}^2, \text{ZrO}^2$ ne paraît pas devoir s'hydrolyser plus profondément. D'autre part, en ajoutant de l'éther à une dissolution alcoolique de bromure de zirconyle, j'ai isolé un hydrate de l'oxy-bromure complexe $\text{ZrOBr}^2, \text{ZrO}^2, 12\text{H}^2\text{O}$.

Enfin au rouge et dans un courant d'acide bromhydrique sec, l'oxybromure complexe se scinde en ZrBr^4 volatil et en ZrO^2 fixe :



En résumé, comme avec le chlore, le zirconium fournit avec le brome trois séries de combinaisons :

La première comprend le bromure de zirconium ZrBr^4 ;

Les deux autres sont constituées, l'une par les hydrates du bromure de zirconyle ZrOBr^2 (lequel ne paraît pas devoir exister anhydre),



d'autre part l'oxybromure complexe $\text{ZrOBr}^2, \text{ZrO}^2$ anhydre et l'hydrate $\text{ZrOBr}^2, \text{ZrO}^2, 12\text{H}^2\text{O}$.

Enfin l'action de la chaleur décompose la combinaison précédente en ZrBr^4 et en ZrO^2 .

Azoture ⁽¹⁾. — Deux azotures ont été signalés : Zr^2N^3 et Zr^3N^8 ; le premier ⁽²⁾ s'obtiendrait en chauffant au rouge le chlorure de zirconium (ou le métal lui-même) soit dans un courant d'ammoniac sec, soit dans du cyanogène sec.

Quant au second ⁽³⁾ il se préparerait en décomposant dans un courant d'azote le dérivé $\text{ZrCl}^4, 8\text{NH}^3$.

⁽¹⁾ L'étude de l'azoture a été faite en collaboration avec M. Bruère.

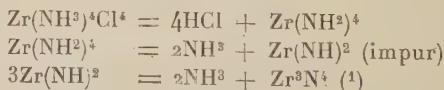
⁽²⁾ MALLET. *Am. J. Soc.*, t. 28, 1859, p. 346.

⁽³⁾ WÖHLER. *An. Chem. Pogg.*, t. 48, 1839, p. 94.

Ann. de Chim., 9^e série, t. XIII. (Janvier-Février 1920).

L'un de nous ayant repris l'étude des composés ammoniés du chlorure de zirconium, nous avons été conduits d'une part à rechercher la constitution de la combinaison tétra-ammoniée et d'autre part à étudier l'action de la chaleur sur ce corps. Le résultat des recherches relatives à l'action de la chaleur peut être résumé de la manière suivante : à 195°, tous les dérivés ammoniés du chlorure de zirconium fournissent la combinaison à 4 molécules de NH_3 ; si l'on chauffe celle-ci à une température supérieure, elle ne perd pas de gaz ammoniac mais du gaz chlorhydrique, et en cherchant à analyser quantitativement cette décomposition, nous avons constaté, entre 225° et 250°, le départ de 4 molécules de HCl et la formation de l'amidure $\text{Zr}(\text{NH}_2)^4$. La décomposition est la même et dans une atmosphère d'hydrogène et dans une atmosphère d'ammoniac.

Il était vraisemblable d'admettre qu'à une température plus élevée, l'amidure se transformerait en imidure, et c'est bien ce que nous avons pu constater. Mais il nous a été impossible de limiter la réaction à la seule obtention de l'imidure ; en effet nous avons toujours eu en mains un produit mélangé d'une faible quantité d'azoture. Cependant vers 350°, la décomposition de l'imidure est complète et nous avons isolé l'azoture Zr^3N^4 . Les réactions peuvent être interprétées de la manière suivante :



cet azoture est blanc-grisâtre, insoluble et inaltérable dans

(1) Résultats de l'analyse :

	Calculé p. 100		Trouvé p. 100	
	Zr	N	Zr	N
Zr^2N^3	81,18	18,82	»	»
Zr^3N^8	70,82	29,18	»	»
Zr^3N^4	82,9	17,1	82,75	16,82

l'eau ; la potasse à la fusion le décompose en zircone avec dégagement d'ammoniac. Le résultat précédent, se trouvant en désaccord avec celui qu'a signalé Wöhler, nous avons repris, en partie, les travaux de nos devanciers. A remarquer tout d'abord que l'azoture de Wöhler Zr^3N^8 contiendrait 70,82 p. 100 de zirconium et que l'imidure en renferme 75,1 p. 100 ; or ces nombres ne sont pas très éloignés ; il est donc possible que le produit de Wöhler n'était autre que l'imidure mélangé d'un peu d'amidure. D'une part, nous avons donc chauffé du chlorure de zirconium dans un courant d'ammoniac sec ; nous avons chauffé, d'autre part, le composé $ZrCl_4 \cdot 8NH_3$ dans un courant d'azote sec : dans nos expériences (faites à des températures différentes et comprises entre 350° et 650°) nous avons toujours obtenu le même azoture Zr^3N^4 . Il est donc probable que le zirconium ne fournit qu'un seul azoture Zr^3N^4 et que les autres azotures Zr^2N^3 et Zr^3N^8 n'existent pas ; ce résultat est en accord avec la tétravalence constante de ce corps simple.

Sulfates. — On a décrit une dizaine de combinaisons du zirconium avec l'acide sulfurique :

$(SO_4)^2Zr, SO_4H^2$	$(SO_4)^2Zr, 2 ZrO^2$
$(SO_4)^2Zr$	$3(SO_4)^2Zr, 4 ZrO^2$
$(SO_4)^2Zr, ZrO^2$	$SO_3, 2 ZrO^2$
$2(SO_4)^2Zr, ZrO^2, 15H^2O$	$(SO_4)^2Zr, 5 ZrO^2$
$7(SO_4)^2Zr, 5ZrO^2, 38H^2O$	$3(SO_4)^2Zr, 5 ZrO^2$

Les renseignements relatifs à l'obtention et aux propriétés de plusieurs de ces produits étant peu précis (d'ailleurs il m'a été impossible d'en reproduire un certain nombre), j'ai tenté de rechercher toutes les combinaisons possibles du zirconium avec l'acide sulfurique et de déterminer ensuite les conditions dans lesquelles elles prennent naissance. J'ai utilisé dans ce but la méthode classique qui consiste à suivre la variation des propriétés de mélanges des constituants en fonction de la composition. Mais j'ai été limité dans le choix

de la propriété que je devais étudier, tant à cause de l'insolubilité de la plupart des produits (mélanges ou combinaisons) qu'à cause de l'étendue assez restreinte de la zone de stabilité des combinaisons engendrées. C'est la méthode des densités que j'ai adoptée.

J'ai donc fait des mélanges très variés de zircone et d'acide sulfurique, mais de composition connue ; ils ont été desséchés ensuite à 200°, de manière à les avoir rigoureusement anhydres (j'ai vérifié qu'à cette température il y avait seulement départ d'eau).

Les densités ont été déterminées par la méthode du flacon, en me servant de nitrobenzène purifié comme liquide de comparaison.

Toutes les précautions ont été prises pour rendre les erreurs négligeables (refroidissement complet des produits et expulsion de l'air en particulier). Enfin toutes les mesures ont été faites sensiblement à la même température, soit 12°/4 et rapportées à l'eau. Voici les résultats des mesures :

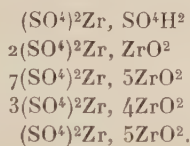
SO ⁴ H ² mol.	ZrO ² mol.	Densité	SO ⁴ H ² mol.	ZrO ² mol.	Densité
2	0,25	2,05	2	2,50	3,49
2	0,50	2,20	2	2,60	3,52
2	1	2,50	2	2,80	3,57
2	1,25	2,78	2	3	3,62
2	1,50	3,02	2	3,50	3,65
2	1,75	3,20	2	4	3,69
2	2	3,40	2	5	3,79
2	2,25	3,45	2	6	3,87
2	2,40	3,47			

De l'examen de la courbe construite avec ces données, on tire la conclusion suivante : existence de sept brisures comprises respectivement entre 0 mol. 25 et 1 mol. de zircone, 1 mol. et 2 mol., 2 mol. et 2 mol. 4, 2 mol. 4 et 2 mol. 6, 2 mol. 6 et 3 mol., 3 mol. et 4 mol., 4 mol. et 6 mol. ; la

courbe présente donc six points anguleux correspondant aux compositions :

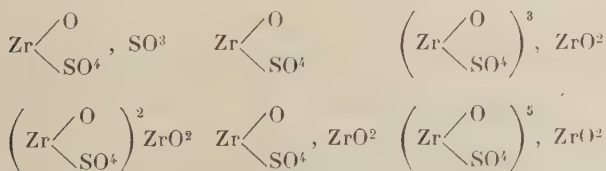
SO^4H^2 — mol.	ZrO^2 — mol.	Formules brutes —
2	1	$(\text{SO}^4)^2\text{Zr}$
2	2	$(\text{SO}^4)^2\text{Zr}, \text{ZrO}^2$
2	2, 4	$5(\text{SO}^4)^2\text{Zr}, 7\text{ZrO}^2$
2	2, 6	$3(\text{SO}^4)^2\text{Zr}, 5\text{ZrO}^2$
2	3	$(\text{SO}^4)^2\text{Zr}, 2\text{ZrO}^2$
2	4	$(\text{SO}^4)^2\text{Zr}, 3\text{ZrO}^2$

Les produits suivants n'existeraient donc pas :



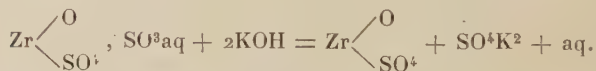
En fait, j'ai retrouvé facilement les six produits mentionnés plus haut, tandis qu'il m'a été impossible de reproduire les cinq derniers.

Les combinaisons précédentes (à l'exception de la dernière) étaient déjà signalées. Les formules données plus haut laissent penser que ces produits (à l'exception du premier) possèdent la constitution de sels doubles dont les constituants sont le sulfate de zirconium et la zircone ; or il n'en est rien ; je montrerai en effet dans le chapitre suivant que les sels de zirconium (à l'exclusion des combinaisons binaires) doivent être considérés comme des dérivés du radical zirconyle ; les formules suivantes doivent remplacer les premières :



Le premier sulfate s'obtient sans difficulté ; il suffit de dissoudre la zircone hydratée dans un excès d'acide sulfurique et d'évaporer jusqu'à commencement de précipitation ; le produit essoré et desséché, en prenant les précautions habituelles, répond à la composition $\text{Zr} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{SO}_4 \end{smallmatrix}$, SO_3 , $4\text{H}_2\text{O}$; cet hydrate est très soluble ; il résiste jusqu'à 100° ; à 120° , il perd 3 mol. de H_2O et fournit un monohydrate ; cette combinaison est très robuste, car elle ne devient anhydre que vers 200° .

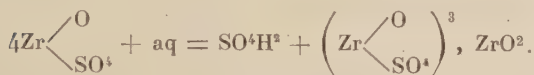
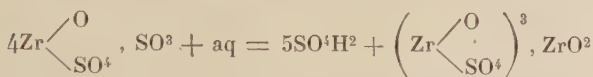
Si l'on évapore une dissolution formée d'un mélange équimoléculaire de zircone et d'acide sulfurique, on obtient le sulfate neutre de zirconyle hydrate $\text{Zr} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{SO}_4 \end{smallmatrix}$, $4\text{H}_2\text{O}$; l'existence de ce dérivé a été mise en doute, et cependant elle est certaine, car il a été préparé de différentes manières ; d'abord l'addition de 2 mol. de potasse à 1 mol. de sulfate acide de zirconyle fait précipiter $\text{Zr} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{SO}_4 \end{smallmatrix}$ (lequel est peu soluble dans une dissolution de sulfate de potassium) :



D'autre part un mélange de deux dissolutions de concentrations quelconques de sulfate acide de zirconyle et de sulfate d'ammonium abandonne ce sulfate neutre quelques jours après. Dans les conditions précédentes, on obtient un tétrahydrate ; dans l'air sec, il perd 2 mol. de H_2O et il ne devient anhydre que vers 150° .

En ajoutant du sulfate de potassium à des dissolutions de chlorure de zirconyle de concentrations variables, on précipite la combinaison $\left(\text{Zr} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{SO}_4 \end{smallmatrix} \right)^2$, ZrO_2 , $8\text{H}_2\text{O}$. $\text{Zr} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{SO}_4 \end{smallmatrix}$, SO_3 et $\text{Zr} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{SO}_4 \end{smallmatrix}$ s'hydrolysent rapidement en solution étendue ;

toutefois le deuxième se transforme avec une vitesse plus grande que le premier ; les réactions sont les suivantes :



Le trisulfate basique de zirconyle cristallise avec 8 mol. de H^2O , qu'il perd à 100° .

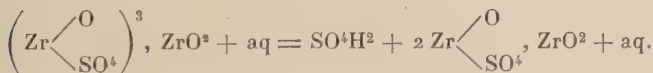
L'addition d'alcool à une dissolution concentrée de sulfate acide de zirconyle détermine la formation d'un précipité de

$\left(\text{Zr}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SO}_4 \end{smallmatrix}\right)^5, \text{ZrO}^2, 12\text{H}^2\text{O}$; ce dérivé se déshydrate entièrement à 100° .

Enfin, j'ai pu reproduire la combinaison d'Endemann,

$\text{Zr}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SO}_4 \end{smallmatrix}, \text{ZrO}^2, 8\text{H}^2\text{O}$; ce sulfate est un produit de l'hydro-

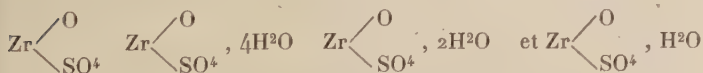
lyse de $\left(\text{Zr}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SO}_4 \end{smallmatrix}\right)^3, \text{ZrO}^2$:



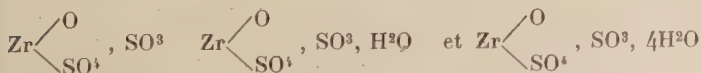
Il perd ses 8 mol. de H^2O vers 100° .

En résumé les combinaisons du zirconium avec l'acide sulfurique sont les suivantes :

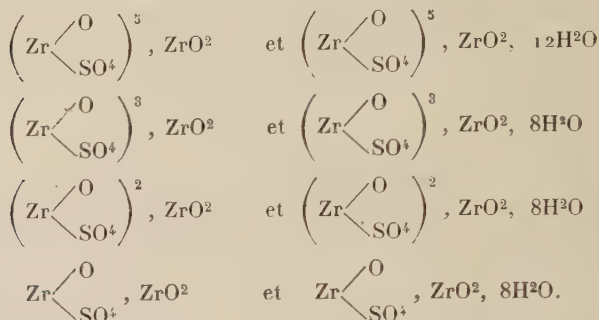
Le sulfate neutre de zirconyle et ses hydrates :



le sulfate acide et ses deux hydrates :



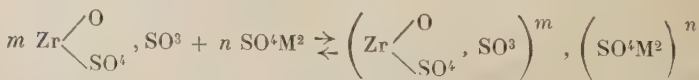
quatre sulfates basiques et l'hydrate correspondant :



Sulfates doubles (Na — NH⁴ — K) ⁽¹⁾. — Nous avons recherché si le sulfate acide de zirconyle se combine avec certains sulfates alcalins (K — Na — NH⁴). D'une part des mesures de chaleurs de mélanges et de cryoscopie nous ont fait connaître l'existence de sulfates doubles en dissolution concentrée; des mesures thermochimiques nous ont permis d'autre part : 1^o de retrouver à l'état solide les composés signalés par les méthodes précédentes; 2^o de trouver des combinaisons dont l'existence en dissolution est incertaine.

Nous avons fait des mélanges très variés des deux dissolutions équimoléculaires concentrées de $\text{Zr} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{SO}_4 \end{array}$, SO^3 et de SO^4M^2 , de manière qu'un même volume v contienne x molécules de $\text{Zr} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{SO}_4 \end{array}$, SO^3 et $(1 - x)$ molécules de SO^4M^2 .

Si certaines conditions sont satisfaites ⁽²⁾ : obtention de la réaction d'équilibre :



⁽¹⁾ Cette étude a été faite en collaboration avec Mlle GUEYLARD.

⁽²⁾ G. URBAIN, ED. CHAUVENET et P. JOB. *Société de Chimie-phy.*, 1913 : G. URBAIN et CORNEC, *C. R.*, t. CLVIII, 1914, p. 1119.

si la réaction obéit à la loi d'action de masses; si enfin le solvant n'exerce aucune influence sur les différents corps en présence, la concentration c du composé $\left(\text{Zr} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{SO}_4 \end{smallmatrix}, \text{SO}_3\right)^m$, $(\text{SO}_4\text{M}^2)^n$ passera par un maximum pour le mélange tel que $\frac{x}{1-x} = \frac{m}{n}$. Si donc on construit la courbe des variations de c avec x , la position du maximum donnera l'ordre de la réaction.

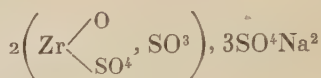
Système (Zr — Na). Titre des dissolutions = $\frac{2N}{5}$ $v=300$.

Mesures thermochimiques			Mesures cryoscopiques		
q cal.	Zr	Na	A degrés	Zr	Na
— 31	270	30	— 1,97	270	30
— 50	250	50	— 1,96	250	50
— 75	225	75	— 1,93	200	100
— 96	200	100	— 1,90	150	150
— 112	165	135	— 1,88	120	180
— 116	150	150	— 1,85	100	200
— 124	120	180	— 1,81	75	225
— 112	100	200	— 1,74	30	270
— 96	85	215			
— 75	50	250			
— 53	30	270			

Système (Zr — NH⁴)

q cal.	Zr	NH ⁴	A degrés	Zr	NH ⁴
— 25	270	30	— 1,91	270	30
— 53	225	75	— 1,88	250	50
— 68	200	100	— 1,83	200	100
— 81	180	120	— 1,78	150	150
— 100	150	150	— 1,80	100	200
— 84	120	180	— 1,82	50	250
— 77	100	200	— 1,83	30	270
— 58	60	240			
— 43	30	270			

L'examen des graphiques construits avec ces données signale pour chacun des deux systèmes la présence d'un seul point anguleux correspondant à la composition :



pour l'un et à la composition $\left(\text{Zr} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{SO}_4 \end{array}, \text{SO}^3\right), \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$ pour l'autre.

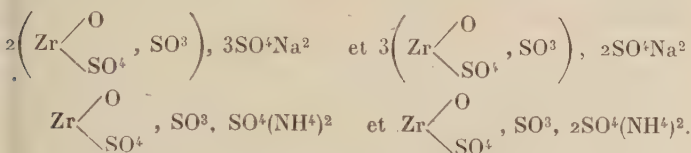
La formation d'un précipité (sur la nature duquel nous reviendrons plus loin) nous a empêchés de faire des mesures avec le système (Zr — K).

Nous avons déterminé en outre la densité, l'indice de réfraction et la résistance électrique de nos mélanges; ces grandeurs varient presque linéairement en fonction de la composition.

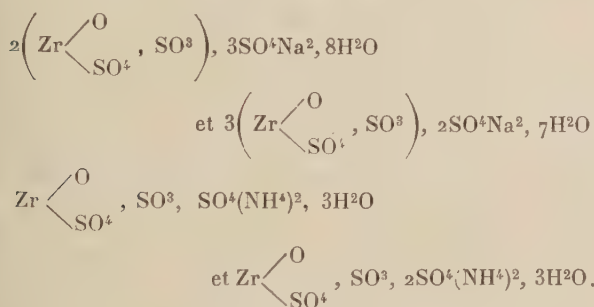
Nous avons mesuré enfin la chaleur de fixation de n molécules du sulfate alcalin solide sur 1 mol. de $\text{Zr} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{SO}_4 \end{array}, \text{SO}^3$ solide et anhydre :

Système (Zr — Na)			Système (Zr — NH ⁴)		
mol.		cal.	mol.		cal.
0,25	dégage	11,5	0,25	dégage	12,00
0,37	»	13,15	0,5	»	15,25
0,05	»	16,00	0,75	»	18,00
0,66	»	19,5	1,00	»	20,5
1,00	»	20,5	1,25	»	21,75
1,25	»	21,4	1,50	»	22,5
1,50	»	22,05	1,75	»	23,7
2,00	»	id.	2,00	»	24,7
2,50	»	id.	2,25	»	24,7
			2,50	»	24,7

Chacune des deux courbes indique l'existence des combinaisons suivantes :



A ces dérivés anhydres correspondent les hydrates suivants stables à l'air et à la température ordinaire :



Les mêmes méthodes nous ont permis de mettre en évidence l'existence de combinaisons du sulfate neutre de zirconyle avec les mêmes sulfates alcalins. La solubilité de

$\left(\text{Zr}\begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{SO}^4 \end{array}, \text{SO}^3\right)$ diminue en présence de SO^4K^2 ; en effet, du

mélange de deux dissolutions $\frac{2\text{N}}{5}$ de sulfate acide de zirconyle et de sulfate de potassium, le premier sel se dépose en

quantité considérable, à la précipitation de $\left(\text{Zr}\begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{SO}^4 \end{array}, \text{SO}^3\right)$

succède bientôt une deuxième réaction; on constate en effet la formation dans la liqueur filtrée d'un deuxième produit

répondant à la composition $\left(\text{Zr}\begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{SO}^4 \end{array}\right)^3, \text{SO}^4\text{K}^2, 8\text{H}^2\text{O}$. Ce

même sulfate prend encore naissance quand on ajoute SO^4K^2

à une dissolution de $\text{Zr} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{SO}_4 \end{smallmatrix}$; nous rappelons en outre que du sein d'une liqueur étendue de sulfate de zirconyle (neutre ou acide) se dépose le sulfate basique $\left(\text{Zr} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{SO}_4 \end{smallmatrix} \right)_3, \text{ZrO}_2, 8\text{H}_2\text{O}$.

On remarque que ces deux formules possèdent une grande ressemblance : nous allons montrer, par les résultats suivants, que Na et NH_4 se conduisent d'une manière à peu près analogue :

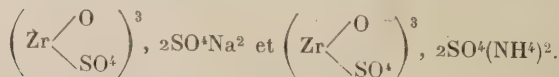
Chaleurs de mélanges			Titre des dissolutions $\frac{\text{N}}{2}$			V = 200	
système (Zr — Na)			système (Zr — NH_4)			Zr	NH_4
cal.	Zr	Na	cal.	Zr	NH_4		
— 50	180	20	— 26	180	20		
60	160	40	34	160	40		
73	140	60	40	140	60		
85	120	80	47	120	80		
75	100	100	40	100	100		
65	80	120	34	80	120		
52	50	150	25	50	150		
37	20	180	15	20	180		

Densité des mélanges solides à 23°12

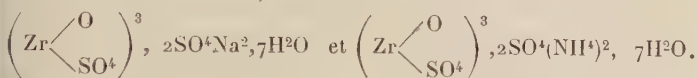
de 1 mol. de $\text{Zr} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{SO}_4 \end{smallmatrix}$ + n mol. de sulfate alcalin

mol.		mol.	
0,25	D = 3,37	0,25	D = 2,95
0,50	3,22	0,50	2,74
0,66	3,12	0,66	2,59
1	3,08	1	2,50
1,50	3,02	1,5	2,35
2	2,95	2	2,2
3	2,82	3	»

L'examen des courbes construites avec les données précédentes indique l'existence des deux combinaisons :



En outre, nous avons trouvé deux hydrates correspondant à ces dérivés :



La densité, l'indice de réfraction et la conductivité électrique des mélanges varient presque linéairement en fonction de la composition. D'autre part, les produits anhydres étant peu solubles, il ne nous a pas été possible de mesurer la chaleur de fixation de n molécules du sulfate alcalin sur le sulfate de zirconyle.

Nitrates ⁽¹⁾. — Les combinaisons nitriques du zirconium étaient mal connues : le nitrate neutre se préparerait, disent les ouvrages didactiques, en évaporant dans le vide sec sur de la potasse caustique une dissolution azotique d'hydrate de zirconium ; on obtiendrait de cette manière des cristaux incolores répondant à la composition $(\text{NO}^3\text{H}^4)\text{Zr}, 5\text{H}^2\text{O}$, fumant à l'air et très solubles dans l'eau. Si la dissolution est chauffée à 75° , elle laisserait déposer $(\text{NO}^3)^2\text{ZrO}, 2\text{H}^2\text{O}$; enfin si la liqueur est évaporée à plusieurs reprises, elle abandonnerait finalement une masse vitreuse de $(\text{NO}^3, \text{ZrO}, \text{OH})$, laquelle serait soluble dans l'eau si on ne la dessèche pas au-dessus de 100° .

Nous avons repris cette étude et nous sommes arrivés à des résultats quelque peu différents.

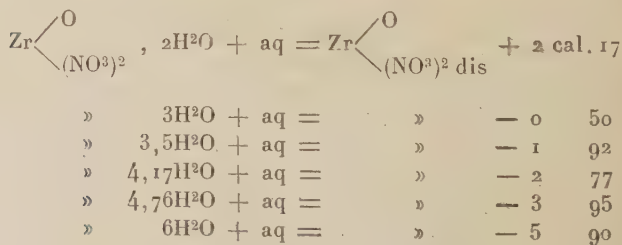
Nous avons d'abord cherché à isoler le nitrate neutre de zirconium soit anhydre, soit hydraté. Dans ce but, nous avons répété l'expérience précédemment signalée, sans pouvoir réussir à obtenir le nitrate de zirconium ; nous l'avons alors modifiée de la manière suivante : l'évaporation de la dissolution très concentrée (presque sirupeuse) a été faite à basse température dans un courant de gaz carbonique chargé de

(1) Cette étude a été faite en collaboration avec M^{lle} Nicole.

vapeurs nitriques ; même dans ces conditions, il nous a été impossible de reproduire le nitrate neutre ; le sel que nous avons eu en mains n'était autre que du nitrate de zirconyle ; nous concluons donc que l'existence du nitrate de zirconium est douteuse.

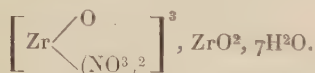
En opérant dans les conditions précédentes, on obtient toujours le nitrate neutre de zirconyle bi-hydraté, $\text{Zr} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown (\text{NO}_3)^2 \end{smallmatrix}$, $2\text{H}_2\text{O}$; ce produit est cristallisé, il est inaltérable à l'air et dans le vide secs ; il ne fume pas à l'air s'il est totalement débarrassé d'acide azotique libre. Nous avons tenté de le déshydrater, espérant isoler le nitrate neutre de zirconyle ; nous avons chauffé le bihydrate à la température la plus basse possible dans un courant de CO_2 saturé de vapeurs nitriques ; même avec ces précautions, le nitrate perd de l'acide nitrique ; la perte d'acide nitrique accompagne toujours l'élimination d'eau. Il nous a donc été impossible d'obtenir le nitrate neutre de zirconyle anhydre.

Nous avons enfin recherché toutes les combinaisons hydratées possibles de ce produit ; ayant fait des mélanges très variés de $\text{Zr} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown (\text{NO}_3)^2 \end{smallmatrix}$, $2\text{H}_2\text{O}$ avec H_2O , nous avons évalué la chaleur de fixation de ces n mol. d'eau sur le bihydrate.



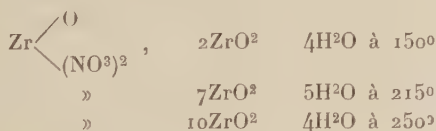
La courbe construite avec ces données présente un seul point anguleux correspondant à la composition $\text{Zr} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown (\text{NO}_3)^2 \end{smallmatrix}$,

$3,5\text{H}_2\text{O}$; nous avons retrouvé facilement cet hydrate ; il se forme à 0° , il n'est stable que jusqu'à 10° ; à la température ordinaire il s'effleurit rapidement et il donne le dérivé à 2 mol. de H_2O . Celui-ci résiste jusqu'à 120° dans une atmosphère nitrique, mais à partir de cette température il donne naissance au nitrate basique :



Nous rappelons qu'un dérivé du même type existe dans la série des sulfates : $\left(\text{Zr} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{SO}_4 \end{array} \right)^3, \text{ZrO}^2$. Si la déshydratation se fait à l'air (elle commence dans ce cas à 110°), on obtient un nitrate plus basique que le précédent, soit $\left(\text{Zr} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ (\text{NO}_3)_2 \end{array} \right)^2, \text{ZrO}^2, 7\text{H}_2\text{O}$.

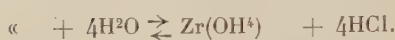
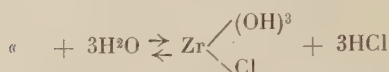
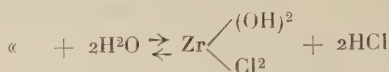
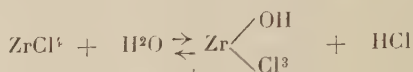
Une élévation progressive de la température détermine la formation de produits de plus en plus basiques, mais toujours hydratés, caractérisés par des arrêts brusques, dans la décomposition. Ces combinaisons sont les suivantes :



Au-dessus de cette température (à partir de 300°) il y a disparition complète et simultanée d'eau et d'acide nitrique avec formation de zircone.

Hydrolyse des sels de zirconium. — L'action de l'eau sur le chlorure de zirconium peut donner naissance aux quatre réactions suivantes (si la dissolution est étendue) ; d'autres

réactions sont possibles, je les mentionnerai un peu plus bas :



Chacune des quatre réactions possibles est limitée par un phénomène d'équilibre ; cependant elles se déplacent dans le sens de la flèche supérieure si l'on neutralise progressivement l'acide chlorhydrique par une dissolution de soude. En apparence, l'addition de soude ne révèle aucune des réactions prévues ; on constate seulement que la liqueur reste limpide tant qu'on n'a pas ajouté 4 mol. de NaOH (quantité nécessaire pour précipiter Zr) et que tout le zirconium est précipité à l'état d'hydroxyde dès qu'on a introduit la quatrième molécule. Dans l'intervalle, les changements de l'une des propriétés du système révéleront les réactions qui se seront effectuées. J'ai donc suivi la neutralisation par des mesures de conductivité ; voici les résultats obtenus à 30°g ;

$\text{ZrCl}_4 \frac{\text{N}}{100}$	$\text{NaOH} \frac{\text{N}}{100}$	λ
5 cc.	0	1.445
»	1	1.387
»	2	1.325
»	4	1.197
»	6	1.082
»	8	968
»	12	773
»	16	619
»	18	545
»	20	475
»	22	550

Sur le graphique construit avec ces données (les coordonnées étant les conductivités et les proportions de soude) on observe deux points anguleux : l'un correspondant à la réaction n° 2, l'autre à la précipitation totale du zirconium ; or la réaction n° 2 donne précisément naissance au dérivé ZrOCl^2 .

J'ajouterai que le point de congélation de la dissolution possédant la composition suivante :



est sensiblement le même que celui d'une dissolution de même concentration d'un mélange de $\text{ZrOCl}^2 + 2\text{NaCl}$, soit — 2°35 pour la première et — 2°33 pour la deuxième.

Enfin des mesures thermochimiques ont permis de vérifier l'exactitude des conclusions tirées des expériences précédentes ; j'ai évalué les quantités de chaleur dégagées quand on mélange les deux dissolutions de ZrCl^4 et de NaOH dans des proportions variables :

$\text{ZrCl}^4 \frac{\text{N}}{40}$	$\text{NaOH} \frac{\text{N}}{40}$	Q
5 p.	2 p. 25	50 cal.
»	4 5	100
»	8	160
»	10	200
»	12 25	235
»	15	270
»	18	310

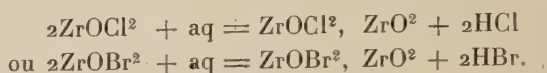
L'examen de la courbe construite avec ces données signale un point anguleux correspondant à la réaction :



La concordance parfaite des résultats précédents permet donc de conclure à l'existence du radical zirconyle (ZrO) dans les combinaisons du zirconium.

A cette première hydrolyse succède une deuxième réaction
Ann. de Chim., 9^e série, t. XIII. (Janvier-Février 1920). 6

plus profonde ; très lentement la transformation suivante a lieu :



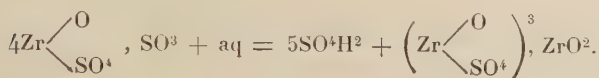
Les deux combinaisons précédentes sont insolubles ; elles se déposent lentement (après plusieurs mois) d'une dissolution étendue de chlorure ou de bromure de zirconyle $\frac{\text{N}}{100}$.

La conductivité moléculaire des dissolutions de ZrOCl^2 et de ZrOBr^2 a varié lentement pour rester constante après plusieurs mois. D'autre part la nature des précipités obtenus n'ayant pas changé, on peut conclure que ($\text{ZrOCl}^2, \text{ZrO}^2$) et ($\text{ZrOBr}^2, \text{ZrO}^2$) ne paraissent pas devoir s'hydrolyser plus profondément.

Hydrolyse du sulfate. — Dans le but de connaître la constitution du sulfate acide de zirconyle monohydraté, j'ai fait d'une part la cryoscopie de ce composé et d'autre part j'ai suivi sa neutralisation par des mesures de résistance. Voici les résultats obtenus :

D'abord le poids moléculaire apparent indiqué par la cryoscopie a été trouvé égal à 79,4 ; sachant que le poids moléculaire réel est 300,6, le nombre de particules indépendantes est 3,78 (nombre voisin de 4). D'autre part, on peut mettre en évidence par l'analyse qu'une partie de SO^3 est toujours dissimulée ; elle est d'ailleurs variable avec la concentration, le temps et la température ; dans une dissolution fraîchement préparée et dont le titre est $\frac{2\text{N}}{3}$, la moitié d'acide sulfurique est masquée ; pour retrouver la totalité de SO^3 , on doit préalablement précipiter le zirconium avec l'ammoniaque. Les résultats précédents conduisent déjà à penser que la constitution du monohydrate pourrait être $\left(\text{Zr} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SO}^4 \end{array} \right) \text{H}^2$ en dissolution.

J'ai déjà signalé qu'en liqueur étendue ce sulfate s'hydrolyse de la manière suivante.



On pourra se rendre compte que la neutralisation conduit à la même conclusion que précédemment; les mesures ont été faites à 30° en employant 5 cc. de $\text{Zr} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{SO}_4 \end{array}, \text{SO}_3 \frac{\text{N}}{1000}$.

$\text{NaOH} \frac{\text{N}}{1000}$	N
0	156
2	172,5
4	194,5
6	218
8	248,5
10	277
12	319
14	357
15	375
20	297
24	236

L'examen de la courbe construite avec ces données indique la présence de deux points nettement anguleux; l'un correspondant à la neutralisation d'une molécule de SO_3 et à la formation du sulfate neutre de zirconyle, l'autre correspondant à la neutralisation d'une nouvelle demi-molécule de SO_3

et à la formation du sulfate basique $\text{Zr} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{SO}_4 \end{array}, \text{ZrO}^2$. Je rap-

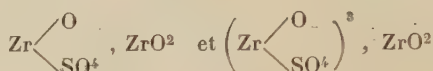
pelle que la courbe des densités avait déjà signalé l'existence de cette combinaison. La neutralisation du sulfate neutre de zirconyle révèle la formation de ce même composé en

employant 5 cc. de $\text{Zr} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{SO}_4 \end{array} \frac{\text{N}}{500}$:

NaOH $\frac{N}{500}$	W
0	256
2	347
4	441
6	465
8	366
10	260

La courbe signale la présence d'un point anguleux correspondant à la neutralisation d'une demi-molécule de SO^3 .

Si l'on oppose maintenant la formule des deux sulfates basiques :



il est facile de remarquer que le premier diffère de l'autre par 0 mol. 5 de SO^3 en moins ; j'ai donc pensé que par hydrolyse la trisulfate basique pourrait se transformer en

$\text{Zr} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{SO}^4 \end{array}, \text{ZrO}^2$. L'expérience suivante a vérifié cette prévision ;

$\left(\text{Zr} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{SO}^4 \end{array} \right)^3, \text{ZrO}^2$ est insoluble dans l'eau ; j'en ai introduit

1 gr. dans 50 cc. d'eau maintenue à 29°5 ; la résistance a varié lentement (3 mois) de 275 à 60 (ce dernier nombre est resté constant après plusieurs mois) ; d'autre part l'analyse a démontré l'absence complète de zirconium dans la liqueur, tandis qu'elle a révélé la présence de 8 gr. 75 pour 100 de SO^4H^2 (calculé pour la transformation : 9 gr. 5 pour 100).

Ces résultats indiquent donc que l'état le plus stable du système SO^3 et ZrO^2 est $\left(\text{Zr} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{SO}^4 \end{array}, \text{ZrO}^2 \right)$.

Hydrolyse du nitrate de zirconyle. — Comme les autres sels de zirconyle, le nitrate s'hydrolyse très rapidement ; la

conductilité d'une dissolution $\frac{N}{100}$ subit les variations suivantes (température = 29°5).

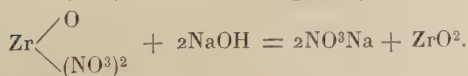
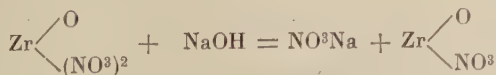
Quelques minutes après sa préparation.	»	$\lambda = 505,19$
Quelques heures	»	$\lambda = 554$
Quelques jours	»	$\lambda = 600$

Ce dernier nombre est resté stationnaire après plusieurs mois ; on constate en outre la formation lente d'un précipité ayant pour composition $\text{Zr} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{NO}^3$ ou $\text{Zr} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \end{smallmatrix} (\text{NO}^3)^2$, ZrO^2 , $n\text{H}^2\text{O}$.

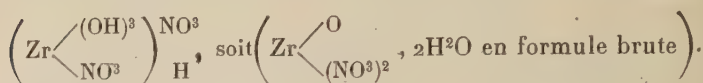
Plusieurs réactions sont possibles : j'ai cherché à déterminer celles qui se produisent en neutralisant l'acide nitrique qui prend naissance et en suivant la neutralisation par des mesures de résistance :

$\text{Zr} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \end{smallmatrix} (\text{NO}^3)^2$, $2\text{H}^2\text{O}$ $\frac{N}{100}$	NaOH $\frac{N}{100}$	W
5	0	257
»	2	302
»	4	344
»	5	373
»	6	407
»	7	437
»	8	470
»	10	545
»	12	487
»	14	411

L'examen de la courbe construite avec ces données indique la présence de deux points anguleux correspondant aux deux réactions :



La première réaction semble indiquer que la constitution en dissolution du nitrate de zirconyle serait la suivante :



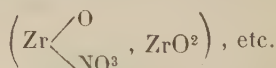
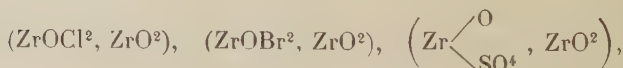
Des mesures cryoscopiques conduisent à faire la même hypothèse, en effet le poids moléculaire apparent est 92,9 (le titre de la dissolution est $\frac{\text{N}}{50}$) ; le poids moléculaire réel étant 266,6, le nombre de particules indépendantes est 2,87 (nombre très voisin de 3). Si la solution est suffisamment diluée ($\frac{\text{N}}{100}$), il y a scission de la molécule :

$\text{Zr} \begin{array}{l} \text{(OH)}^3 \\ \text{NO}^3 \end{array} \left(\text{ ou } \text{Zr} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{(NO}^3\text{)}^2 \end{array} \right) \text{, } \text{ZrO}^2 \text{, } n\text{H}_2\text{O} \text{) qui précipite lentement ; d'autre part, ce produit ne paraît pas devoir s'hydrolyser plus profondément, car ni la nature du précipité, ni la conductivité de la dissolution ne varient même après plusieurs mois.}$

De cette étude il ressort nettement :

1° Que les combinaisons du zirconium (à l'exclusion des combinaisons binaires) renferment le radical zirconyle (ZrO) ;

2° Que les composés du radical zirconyle ont une grande tendance à fournir le type suivant $\left(\text{Zr} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{A} \end{array} \text{, } \text{ZrO}^2 \right)$ (A étant un radical acide),



I. SYNTHÈSE D'ACIDES PAR L'ACTION DES ANHYDRIDES D'ACIDES SUR DES ALCOOLS A NOYAU PYRANIQUE

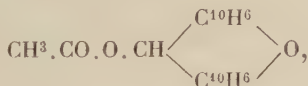
REMPLACEMENT DE L'OXHYDRYLE PAR LES RADICAUX
ETHYLOIQUE, $-\text{CH}^2\text{CO}^2\text{H}$ OU ALKYLÉTHYLOIQUE, $-\text{CH}\begin{matrix} \text{CO}^2\text{H} \\ \backslash \\ \text{R} \end{matrix}$

PAR R. FOSSE

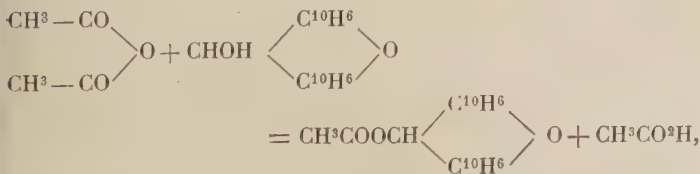
a) L'anhydride acétique produit avec les alcools pyraniques — dynaphtopyranol, $\text{CHOH}\begin{matrix} \text{C}^{10}\text{H}^6 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{matrix}$ et diphénopyranol, $\text{CHOH}\begin{matrix} \text{C}^6\text{H}^5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{matrix}$ — une curieuse réaction anormale.

Au lieu de donner *des éthers*, ces deux alcools se transforment *en acides*.

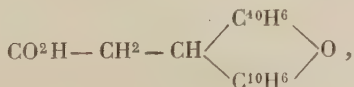
A la place de l'*éther acétique* attendu,



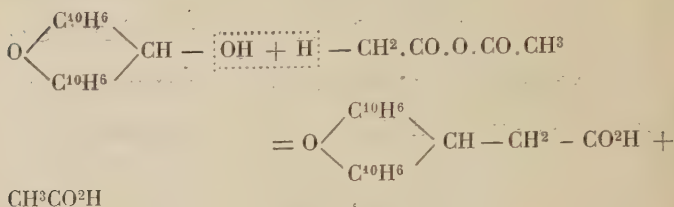
résultant de la réaction :



c'est un *acide* que l'on isole, l'*acide dinaphtopyrylacétique*.



formé par un processus, jusqu'ici sans exemple chez les alcools.



Cette synthèse de nouveaux acides, à noyau pyranique, est comparable, à la double liaison près, à celle des acides éthyléniques de Perkin, réalisée par l'action des anhydrides d'acides sur les aldéhydes.

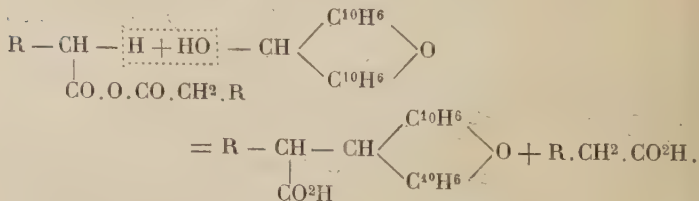


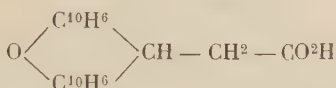
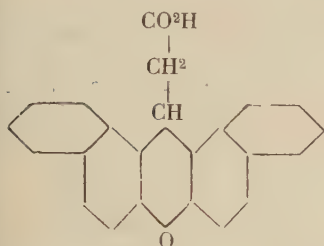
Ici encore, constatons, une fois de plus, le parallélisme de propriétés des pyranols et des aldéhydes.

b. Les anhydrides propionique, isobutyrique, isovalérique engendrent avec le dinaphtopyranol des acides résultant de l'enlèvement d'une molécule d'eau entre l'oxhydryle du pyranol et un atome d'hydrogène des anhydrides.

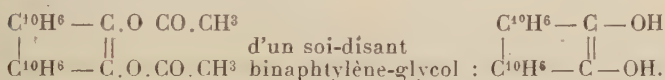
Même résultat entre l'anhydride isovalérique et le xanthydrol.

Par analogie avec la réaction de Perkin, l'atome d'hydrogène, qui se sépare de la molécule de l'acide, appartient vraisemblablement au carbone voisin du carboxyle.

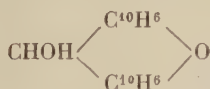


ACTION DE L'ANHYDRIDE ACÉTIQUE SUR LE DYNAPHTOPYRANOL
ACIDE DINAPHTOPYRYLACÉTIQUE

Bien avant nos propres recherches, ce corps s'est trouvé entre les mains d'un chimiste ⁽¹⁾, qui lui a attribué la formule de l'éther diacétique :



Nous avons établi ⁽²⁾, par l'analyse et la synthèse, que le prétendu glycol-binaphtylénique n'est ni un glycol ni un dérivé du binaphtyle, mais un nouveau mono-alcool à noyau pyranique, le dinaphtopyranol :

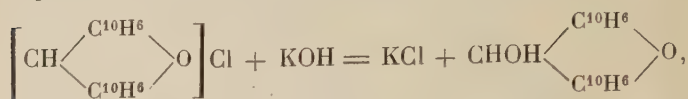


que nous avons isolé des produits résultant de l'action du chloroforme sur le naphtol β et préparé synthétiquement :

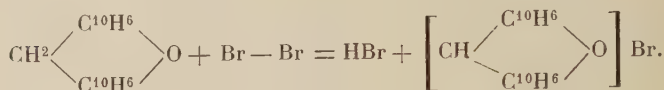
⁽¹⁾ G. ROUSSEAU. Sur un nouveau glycol aromatique. *Annales de chimie et de physique*, 1883, 5^es. t. XXXVII, pp. 145-198.

⁽²⁾ R. FOSSE. Sur le prétendu binaphtylène glycol. *Comptes Rendus*, 1892, t. CXXXIV, p. 662 ; R. FOSSE. Sur la nature et les propriétés des corps formés dans l'action du chloroforme sur le naphtol β . *Bull. Soc. chimique*, 1902, t. XXVII, 496-539. Des propriétés de l'Oxygène du noyau pyranique. *Annales de chimie et de physique*, juillet 1904.

soit en réduisant l' α - β dinaphtoxanthone, soit en traitant par la potasse les sels de dynaphtopyryle



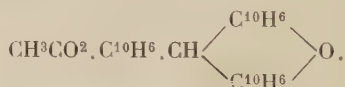
obtenus eux-mêmes par l'action du Cl ou du Brome sur le dinaphtopyrane



Action de l'anhydride acétique sur le produit insoluble, résultant de l'action du chloroforme sur le naphtol β

On chauffe à l'ébullition, au reflux, pendant 1 h., de l'anhydride acétique avec le produit sec, insoluble dans l'eau bouillante, résultant de l'action du chloroforme sur le naphtol β .

La solution violet foncé, décomposée par l'eau, laisse une matière pâteuse, qu'on sèche et reprend par le benzène bouillant. La matière insoluble, qui se sépare, est formée par l'acétate de naphtoldinaphtopyrane :



La solution benzénique dépose par refroidissement un corps cristallisé, fondant à 192°. Par de nouvelles cristallisations dans l'alcool le point de fusion s'élève à 194°.

Rousseau trouve à l'analyse pour son corps, fondant à 192°, les résultats suivants :

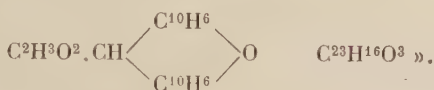
C	79,44	Théorie pour sa formule	C	79,19
		$\text{C}^{10}\text{H}^6 - \text{C} - \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}^3$		
H	4,88	$\quad \quad \quad \parallel$	H	4,56
		$\text{C}^{10}\text{H}^6 - \text{C} - \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}^3$		

Nos analyses, déjà publiées, nous ont donné ;

C	80,92	81,02	Théorie pour	C	81,17
H	4,88	4,76	$C^2H^3O^2.CH \begin{array}{c} \diagup C^{10}H^6 \\ \diagdown C^{10}H^6 \end{array} \diagup O$	H	4,70

Nous en avons conclu :

« Ce corps est un dérivé acétique du dinaphtopyranol et
« répond à la formule :



Action de l'anhydride acétique sur le dinaphtopyranol
synthétique. — Même mode opératoire que ci-dessus.

L'analyse a donné :

C	81,09	Théorie pour	C	81,17
H	4,82	$C^2H^3O^2.CH \begin{array}{c} \diagup C^{10}H^6 \\ \diagdown C^{10}H^6 \end{array} \diagup O$	H	4,70

Action de l'anhydride acétique sur l'oxyde de dinaphto-
pyryle. — Formation du même dérivé acétique.

Constitution du « dérivé acétique » du dinaphtopyranol

Dans le *Handbuch der organischen chemie*, t. III, suppl.
p. 587, ce corps est dénommé par Beilstein : acétate de
dinaphtoxanthidrol, alors que pour le désigner nous avons
constamment évité le mot éther acétique.

Dans les deux cas où nous le citons, c'est par les expres-
sions :

« Ce corps est un dérivé acétique du xanthidrol » (*Bull.*
Soc. Chim., 1902, t. XXVII, p. 504).

« C'est la combinaison acétique du xanthidrol » (*Ibid.*,
p. 505).

Nous savions, en effet, déjà à cette époque que le dérivé

acétique en question était insaponifiable. La non-formation d'un *éther* par l'action de l'anhydride acétique sur l'alcool

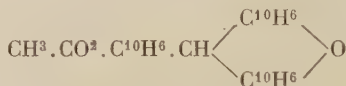
pyranolique $\text{CHOH} \begin{array}{c} \text{C}^{10}\text{H}_6 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$, nous avait d'autant plus

vivement frappé que, au contraire, dans les mêmes conditions, un autre dérivé hydroxylé de la même famille — phénol, il est vrai, et non pyranol — formé dans la même réaction, se conduit normalement vis-à-vis de l'anhydride acétique.

Le naphtoldinaphtopyrane ou naphtoldinaphtoxanthène

$\text{HO} \cdot \text{C}^6\text{H}^4 - \text{CH} \begin{array}{c} \text{C}^{10}\text{H}_6 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ est transformé, en effet, par l'an-

hydride acétique en un véritable éther acétique, que nous avons bien, cette fois, dénommé explicitement *acétate* de naphtyldinaphtoxanthène et représenté par :



même mémoire, p. 529.

Les alcalis le dédoublent, en effet, en acide acétique et phénolpyranique correspondant.

Insaponifiabilité et inaltérabilité par les alcalis

Le dérivé acétique du dinaphtopyranol, chauffé, plusieurs heures, à l'ébullition, au reflux, avec de la potasse alcoolique, n'est pas saponifié en acide acétique et pyranol ; il reste inaltéré. L'addition d'eau à la solution alcoolique alcaline ne provoque la formation d'aucun précipité. Par neutralisation, une masse floconneuse, blanche, très volumineuse se sépare. Après dessiccation et cristallisation dans le benzène chaud, on recueille de beaux cristaux incolores, fondant à 194°, que l'analyse quantitative identifie au corps primitif.

Analyse. : I. Matière 0 gr. 1928,

CO² 0 gr. 575,

H²O 0 gr. 0858.

II. Matière 0 gr. 182,

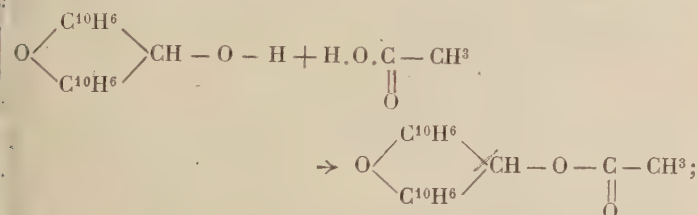
CO² 0 gr. 540,

H²O 0 gr. 0814.

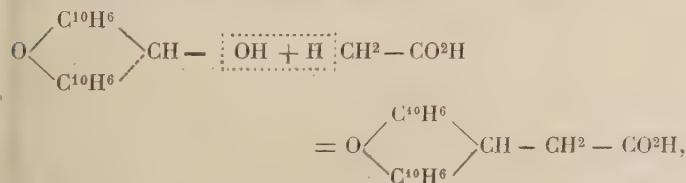
	I	II		
Trouvé : C	81,05	80,91	Théorie pour	C 81,17
H	4,94	4,96	$\text{C}^2\text{H}^3\text{O}.\text{CH}$ $\begin{array}{c} \text{C}^{10}\text{H}^6 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} > \text{O H}$	4,70

Ce dérivé acétique n'est donc point un éther.

L'élimination d'eau entre l'alcool pyranolique et l'ac. acétique n'a pu se faire entre deux oxhydryles



mais, seulement, entre l'oxhydryle de l'alcool et un atome d'hydrogène du groupement méthyl de l'ac. acétique,



comme dans la réaction de Perkin.

Démonstration de l'existence du groupement fonctionnel acide. — Les propriétés acides de ce corps peuvent passer aisément inaperçues. Les lessives alcalines du commerce,

même diluées de plusieurs fois leur volume d'eau ne le dissolvent point. Dans la potasse caustique à 1/10 il n'entre pas sensiblement en solution. Cependant cet alcali peut le dissoudre, mais à une plus grande dilution.

Dans la potasse à 1/100 l'acide pyrylacétique entre lentement en solution, à froid.

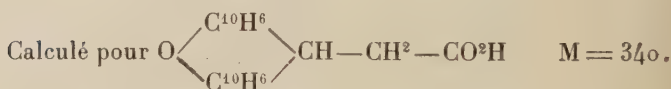
Titrage et poids moléculaire. — L'acide, dissous dans quantité suffisante d'alcool froid, est neutralisé par une solution titrée de soude, en présence de phtaléine.

I. Matière 1 gr. 1342, neutralisée par 17 cm. 6 liqueur de soude équivalent à 0 gr. 1629 de SO^4H^2 .

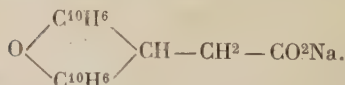
II. Matière 1 gr. 0351, neutralisée par 16 cm. 1 liqueur de soude équivalent à 0 gr. 1490 de SO^4H^2 .

D'où M trouvé I. 341 gr.

II. 340 gr.



Sels de l'ac. dinaphtopyrylacétique
Dinaphtopyrylacétate de sodium



L'acide, en suspension dans l'alcool, reçoit la quantité théorique nécessaire de sodium, dissous dans l'alcool. On chauffe et concentre la solution, qui cristallise par refroidissement. Le sel de sodium, redissous dans l'alcool absolu chaud, se dépose, par refroidissement, en cristaux brillants, qui deviennent opaques à l'étuve en perdant de l'alcool de cristallisation.

Analyse du produit séché à l'étuve :

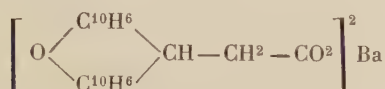
Matière 0,3345

SO⁴Na² : 0 gr. 063.

Trouvé Na 0/0 6,10

Théorie pour C²³H¹⁵O³Na Na 0/0 6,35.

Dinaphtopyrylacétate de barium



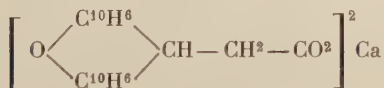
Aiguilles brillantes, retenant de l'eau de cristallisation, devenant opaques à l'étuve, obtenues en précipitant le sel précédent par le chlorure de baryum.

Analyse du produit anhydre :

Matière 0,2567 SO⁴Ba 0,073.

Trouvé Ba 0/0 16,72 Théorie pour C⁴⁶H³⁰O⁶Ba 16,80

Dinaphtopyrylacétate de calcium



aiguilles brillantes soyeuses après dessiccation à 110°.

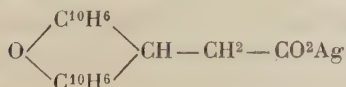
Analyse :

Matière 0,26

SO⁴Ca 0,0455.

Trouvé Ca 0/0 5,15 Théorie pour C⁴⁶H³⁰O⁶Ca Ca 0/0 5,27.

Dinaphtopyrylacétate d'argent



Analyse. — Matière ogr. 1566

CO² ogr. 468

H²O ogr. 0715.

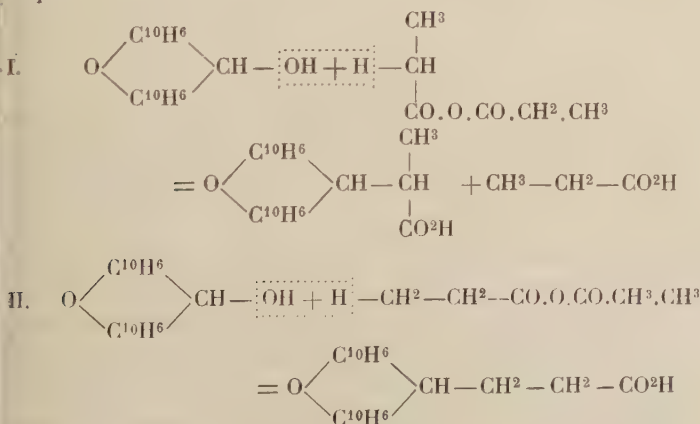
Trouvé	C	81,50	Théorie pour	C	81,35
	H	5,07	C ²⁴ H ¹⁸ O ³	H	5,08

Titrage. — 1 gr. 1084 de matière consomment 16 cm. 4 de liqueur de soude, équivalent à 0 gr. 1518 d'acide sulfurique.

Trouvé	M=357	Théorie pour	M=354
		C ²⁴ H ¹⁸ O ³	

Ce corps résulte donc de l'élimination d'une molécule d'eau entre l'OH du pyranol et un atome d'hydrogène de l'anhydride propionique.

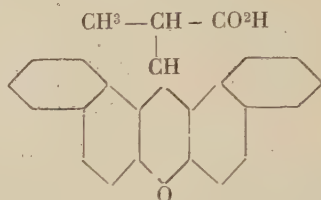
Sur le papier, cette élimination d'eau peut se faire de deux manières différentes pour donner naissance à deux acides isomériques distincts, suivant que l'hydrogène qui s'unit à l'OH est fourni par le carbone α ou β de l'anhydride propionique.



L'expérience démontre que les réactions de substitutions exécutées sur les acides, les éthers ou les anhydrides d'acides portent toujours sur l'atome ou les atomes d'hydrogène du car-

bone α voisin du carboxyle. C'est, en effet, ce qui se produit invariablement dans l'action du chlore sur les acides, dans l'action des aldéhydes soit sur les anhydrides d'acides (Perkin), soit sur les éthers sels (Claisen).

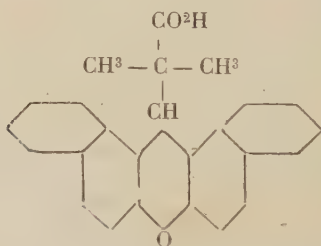
Nous représenterons donc le produit de condensation du dinaphtopyranol et de l'anhydre propionique par la formule de constitution :



et le mécanisme de sa formation par le schéma I.

ACTION DE L'ANHYDRIDE ISOBUTYRIQUE SUR LE DINAPHTOPYRANOL.

ACIDE DINAPHTOPYRYL- α ISOBUTYRIQUE



Le dinaphtopyranol est soumis à l'action de 4 fois, environ, son poids d'anhydride isobutyrique, vers 140°. On distille dans le vide l'acide isobutyrique et l'excès d'anhydride; épuise le résidu par la potasse diluée; filtre pour séparer une matière insoluble; précipite la solution par un acide; redissout le précipité dans le carbonate de potasse; acidule et sèche la matière floconneuse obtenue. Par dissolution dans

l'ac. acétique chaud et refroidissement, on recueille de beaux cristaux incolores, fondant à 221°.

Analyse. — Matière 0,1857

CO² 0,5527

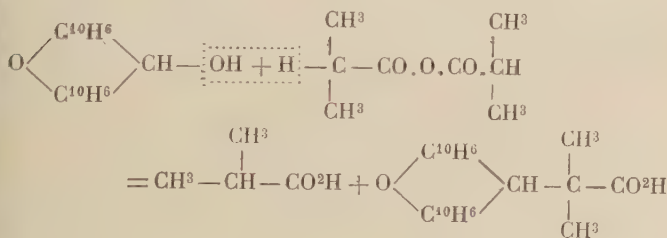
H²O 0,0926.

Trouvé	C	81,17	Théorie	C	81,30
	H	5,54		H	5,69

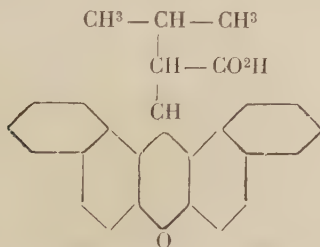
Titrage. — 0 gr. 9939 de matière exigent pour leur neutralisation 14 cm. 2 de liqueur de soude, équivalent à 0 gr. 13149 d'ac. sulfurique.

Trouvé M=370 Théorie M=369

L'acide dinaphtopyryl isobutyrique a pris naissance d'après le schéma suivant :



ACTION DE L'ANHYDRIDE ISOVALÉRIQUE SUR LE
DINAPHTOPYRANOL. ACIDE DINAPHTOPYRYL- α ISOVALÉRIQUE



Cet acide a été préparé et isolé comme les précédents. La température de réaction de l'anhydride sur le pyranol était

comprise entre 130° et 145°. Le produit, provenant de la précipitation de sa solution alcaline par un acide, séché, cristallise assez difficilement en solution benzénique, très facilement, au contraire, si on prend comme solvant l'ac. acétique. On obtient alors des cristaux incolores, se décomposant en fondant vers 208°-210°, ou plus bas, si on élève très lentement la température, de façon à prolonger la durée du chauffage.

Analyse. — Matière 0,2003

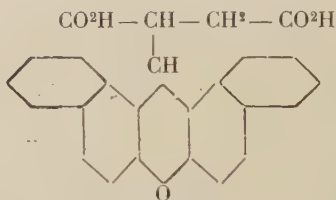
CO² 0,596

H²O 0,1027

Trouvé	C	81,14	Théorie pour	C	81,75
	H	5,64	C ²⁶ H ²² O ³	H	5,75

ACTION DE L'ANHYDRIDE SUCCINIQUE SUR LE DINAPHTOPYRANOL.

ACIDE DINAPHTOPYRYL-SUCCINIQUE



On traite, 1 h. environ, vers 130°-140°, une partie de dinaphthopyranol par 4 à 5 parties d'anhydride succinique. Le produit rouge violacé, introduit encore liquide dans l'eau, est débarrassé de l'acide et de l'anhydride succinique par l'eau à l'ébullition, puis le résidu est épuisé par une lessive alcaline diluée. La liqueur alcaline acidulée, dépose des flocons violets qu'on sèche et purifie par cristallisation dans l'ac. acétique.

On obtient ainsi des cristaux incolores, retenant de l'ac. acétique de cristallisation, fondant avec décomposition vers 225°-230°.

Analyse. — Matière séchée à 110°, 0 gr. 2059

CO² 0,569

H²O 0,087.

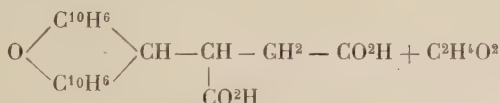
Trouvé	C	75,35	Théorie	C	75,37
	H	4,73		H	4,52

Titration. — 0 gr. 558 du même échantillon de matière, équivalent à 0 gr. 13704 de SO⁴H².

Trouvé	M = 399 gr.	Théorie	M = 398 gr.
--------	-------------	---------	-------------

Détermination de l'ac. acétique de cristallisation

L'ac. dinaphtopyryl succinique, cristallisé dans l'ac. acétique, retient une molécule de ce corps et répond à la formule :

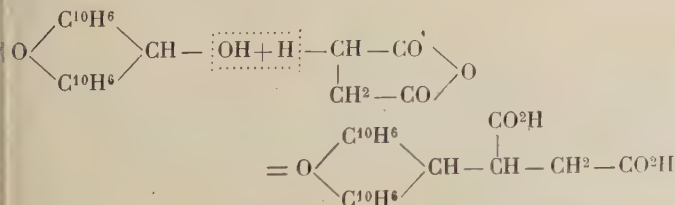


Dosage de l'ac. acétique de cristallisation. — 1 gr. 2365 de cet acide, préalablement séché dans l'air sec, perdent à 110°, 0 gr. 1665. D'où, ac. acétique pour 100 de matière.

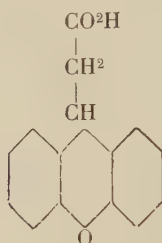
Trouvé 13,46

Calculé 13,1

La formation de l'acide dinaphtopyryl-succinique est donc représenté par le schéma :



ACTION DE L'ANHYDRIDE ACÉTIQUE SUR LE XANTHYDROL.
ACIDE XANTHYL-ACÉTIQUE



Le xanthydrol se condense avec l'anhydride acétique plus difficilement que le dinaphtopyranol.

Le xanthydrol, dissous dans l'anhydride acétique, est chauffé, en tube scellé, plusieurs heures à 180°. Après destruction de l'anhydride par l'eau, on épuise le résidu par de la soude diluée bouillante. Les liqueurs alcalines, séparées par le filtre d'une substance, dont la nature est établie dans un autre mémoire, acidulées, déposent des cristaux en aiguilles, qu'on fait recristalliser dans l'ac. acétique.

Analyse. — Matière 0,2175
 CO^2 0,5987
 H^2O 0,0986

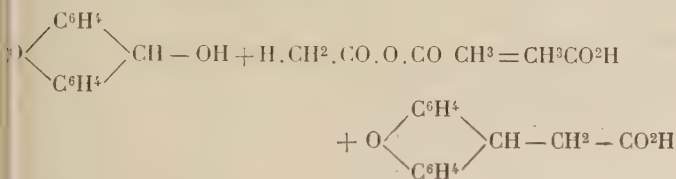
Trouvé C 75,07 Théorie pour C 75,00



Titration. — 0 gr. 7066 de matière sont neutralisés par 15,5 de liqueur de soude, équivalent à 0,14353 de SO^4H^2 .

Trouvé $\text{M} = 241,2$ Théorie pour $\text{M} = 240$

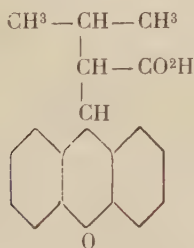
Le corps obtenu est donc bien l'acide xanthylacétique, engendré d'après le schéma :



Propriétés. — Aiguilles incolores, un peu solubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'alcool, l'acide acétique chaud. Chauffé sur le bloc Maquenne, l'acide xanthyl acétique fond à 155°-156° en produisant une tache bleue et en émettant des vapeurs.

ACTION DE L'ANHYDRIDE ISOVALÉRIQUE SUR LE XANTHYDROL.

ACIDE XANTHYL- α -ISOVALÉRIQUE



Le xanthydrol, chauffé avec l'anhydride isovalérique, vers 150°-160°, ne se transforme que partiellement en acide xanthylisovalérique; la plus grande partie de cet alcool, mis à l'œuvre, subit une autre transformation.

Après distillation dans le vide de l'acide et de l'anhydride isovalérique, on épuise le résidu par la potasse alcoolique; dilue dans une grande quantité d'eau; filtre; acidule; dissout les flocons formés dans une eau alcaline; filtre et acidule de nouveau.

Le produit séché est dissous dans un mélange de benzène et d'acide acétique. Par évaporation dans le vide on obtient des cristaux incolores, qu'on soumet à une nouvelle cristallisation.

Point de fusion au bloc 147°-150.

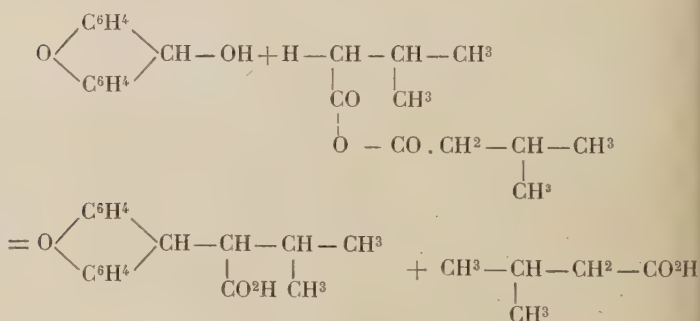
Analyse. — Matière 0 gr. 166

CO² 0 gr. 4672

H²O 0 gr. 095.

Trouvé	C	76,75	Théorie pour	C	76,59
	H	6,36	C ¹⁸ H ¹⁸ O ³	H	6,38

L'acide xanthyl- α isovalérique est engendré d'après le schéma.



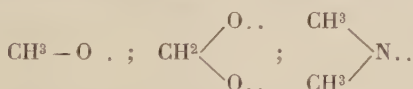
LABORATOIRE DE CHIMIE ORGANIQUE.
Faculté des Sciences de l'Université de Lille.

II. SYNTHÈSE D'ACIDES MONOBASIQUES PAR L'ACTION DE L'ACIDE MALONIQUE SUR LES BENZHYDROLS SUBSTITUÉS

REMPLACEMENT DE L'OH PAR LE RADICAL ETHYLOIQUE — CH²CO²H

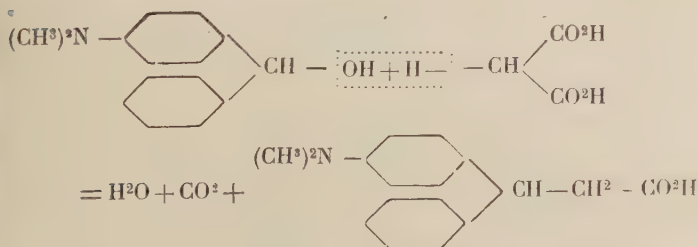
Par R. FOSSE

L'oxhydryle des benzhydrols, substitués par les radicaux



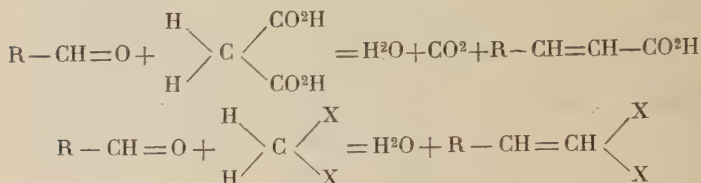
peut aisément être remplacé par le radical éthyloïque
— CH²CO²H.

Ces dérivés hydroxylés et l'ac. malonique perdent, sous l'influence de la chaleur, 1 mol. d'eau et d'anhydride carbonique, en produisant une nouvelle série d'acides propioniques, bi-substitués en β par deux radicaux aromatiques.

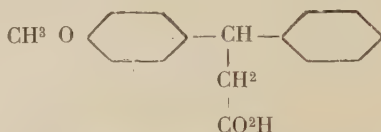


Cette réaction, nouvelle pour les alcools, donne naissance à de nouveaux acides. Elle doit être rapprochée de celle bien

connue des aldéhydes sur l'ac. malonique, ses éthers et les molécules méthyléniques, qui conduit à des composés non saturés, (Claisen, Claisen et Crismer, Knœvenagel, A. Haller, etc ..).



ACTION DE L'ACIDE MALONIQUE SUR LE P. MÉTHOXYBENZHYDROL
ACIDE P. MÉTHOXYPHÉNYL-PHÉNYL- $\beta\beta$ PROPIONIQUE



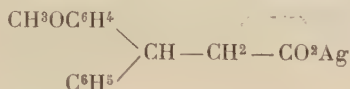
Le p. méthoxybenzhydrol (préparé, à l'aide des organomagnésiens de Grignard, par l'action du bromure de magnésium phényle sur l'aldéhyde anisique), mêlé à deux fois son poids d'ac. malonique, est chauffé vers 115-120°. Lorsqu'il ne se produit plus de dégagement gazeux, on ajoute du benzène puis de l'éther de pétrole. Les cristaux formés, séparés de l'huile qui les imprègne, fondent sur le bain de mercuer à 121°,5-122°,5, après plusieurs cristallisations dans le benzène.

<i>Analyse.</i> — Matière	0,159
CO ²	0,437
H ² O	0,09

Trouvé	C 74,95	Théorie pour	C 75,0
	C 6,28	C ¹⁶ H ¹⁶ O ³	H 6,27

Titrage. — 0,3495 de matière équivalent à 0,06676 de SO⁴H²
 Trouvé M=256 Théorie pour C¹⁶H¹⁶O³ M=256

P. méthoxydiphénylpropionate d'argent

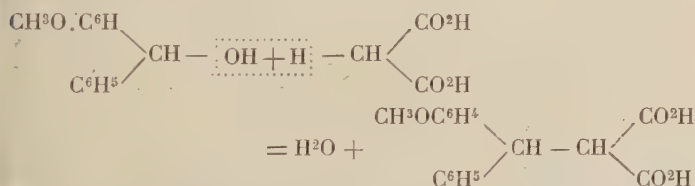


Analyse. — Matière 0,3404

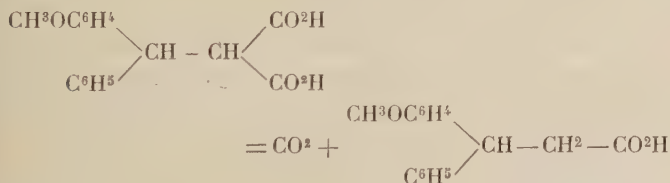
Argent 0,1014

Ag 0/0 Trouvé 29,78 Théorie Ag 0/0 29,75

L'acide méthoxydiphényl, β^2 , propionique découle de deux réactions: 1^o élimination d'une mol. d'eau entre l'OH du carbinol et un at. d'H méthylénique de l'ac. malonique, pour former un terme intermédiaire, l'acide méthoxydiphényl β^2 isosuccinique, non encore isolé, instable dans les conditions de l'expérience :

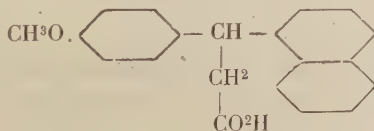


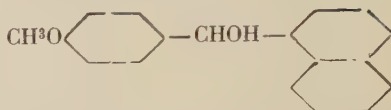
2^o Décarboxylation de l'acide alkyloxydiphénylisosuccinique pour former l'acide alkyloxydiphényl propionique :



ACTION DE L'ACIDE MALONIQUE SUR LE P.MÉTHOXYPHÉNYL- α
NAPHTYLCARBINOL

ACIDE P. MÉTHOXYPHÉNYL- α NAPHTYL- $\beta\beta$ PROPIONIQUE



Le p. méthoxy- α naphtylcarbinol

a été aisément préparé par l'action de l'aldéhyde anisique sur le bromure de magnésium α naphyle.

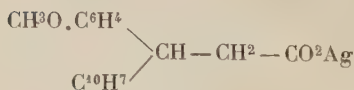
Ce carbinol méthoxy-substitué réagit très facilement sur l'ac. malonique pour produire, par suite de l'élimination d'une molécule d'eau et de gaz carbonique, l'acide p. méthoxyphényl- α naphtyl- β^2 propionique.

On chauffe, au bain de vaseline, 20 gr. de carbinol et 30 gr. d'acide malonique. Il se dégage de l'eau et du gaz carbonique. Lorsqu'une prise d'essai est devenue presque entièrement soluble dans la soude diluée chaude — résultat atteint après 1 h. de chauffage environ — on épuise par une eau alcaline, à la chaleur du B.-M., et acidule la solution filtrée, refroidie. La matière floconneuse obtenue se transforme en aiguilles blanches, fondant à 116°-117°, après cristallisation dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole.

Titrage. — 0 gr. 4566 de matière équivalent à 0,0732 de SO^4H^2 .

Trouvé $M=305,6$ Théorie pour $\text{C}^{20}\text{H}^{18}\text{O}^3$ $M=306$

P. méthoxyphényl- α naphtyl- β^2 propionate d'argent. —



Précipité blanc floconneux.

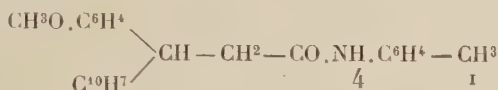
Analyses. — *Dosage du carbone et de l'hydrogène :*

			Matière	0,2733		
			CO^2	0,58		
			H^2O	0,0991		
Trouvé	C	57,83	Théorie pour	C	58,11	
	H	4,02	$\text{C}^{20}\text{H}^{17}\text{O}^3\text{Ag}$	H	4,11	

Dosage de l'argent :

I.	Matière	0,3094		Argent	0,0812
II.	Matière	0,4109		Argent	0,1074
Ag o/o	Trouvé	I	26,24		
		II	26,13		
Ag o/o	Théorie		26,15		

Amide p. toluïque :



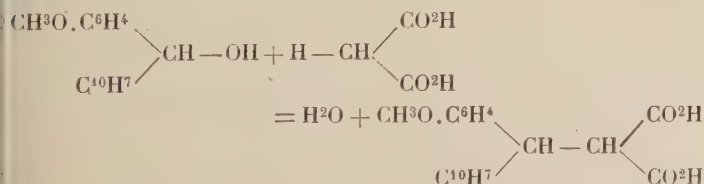
Point de fusion 176°-177°.

Analyse. — Matière 0,4205
 Azote 13 cm. 1
t = 15°
p = 766 mm.

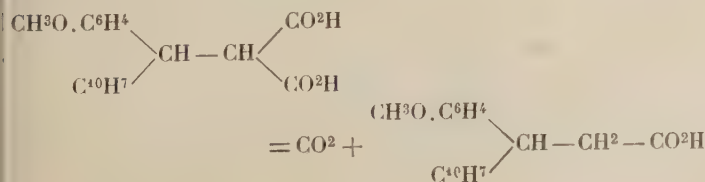
Trouvé N o/o 3,67 Théorie pour C²⁷H²⁵O²N
 N o/o 3,54

L'acide p. méthoxyphénylnaphtylpropionique résulte :

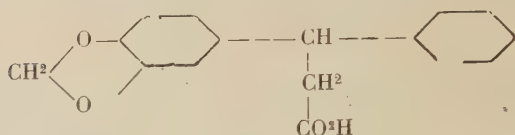
1° de l'élimination d'une mol. d'eau entre l'OH du carbinol et 1 at. d'hydrogène méthylénique de l'ac. malonique pour former un acide bibasique non isolé, instable à la température de l'expérience.



2° de la transformation de cet acide isosuccinique β² substitué en acide propionique diarylé,



ACTION DE L'AC. MALONIQUE SUR LE MÉTHYLÈNE
3.4 DIOXYDIPHÉNYL CARBINOL
ACIDE MÉTHYLÈNEDIOXY 3.4 DIPHÉNYL β^2 PROPIONIQUE



On chauffe 1 h. 30, vers 130°-140°, au bain sulfurique, 30 gr. d'ac. malonique et 20 gr. du carbinol, résultant de l'action du pipéronal sur le bromure de magnésium phényle. Il se dégage de l'eau, du gaz carbonique et de l'ac. acétique. La liqueur provenant de l'épuisement du produit par la soude diluée au B.-M. bouillant, acidulée, abandonne une matière floconneuse, qu'on purifie par cristallisation, d'abord dans l'alcool, puis dans le benzène.

Point de fusion : 155°-156° sur le bain de mercure.

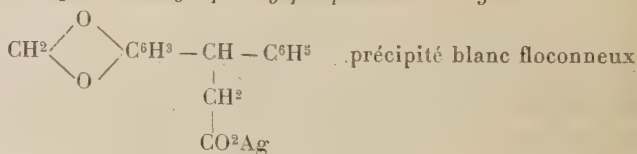
Analyse. — Matière 0,2218
CO² 0,5775
H²O 0,1035

Trouvé	C	71,00	Théorie pour	C	71,11
	H	5,10	C ¹⁶ H ¹⁴ O ⁴	H	5,18

Titrage. — 0 gr. 2827 de matière équivalent à 0,0511 SO⁴H².

Trouvé	M = 271	Théorie	M = 270
--------	---------	---------	---------

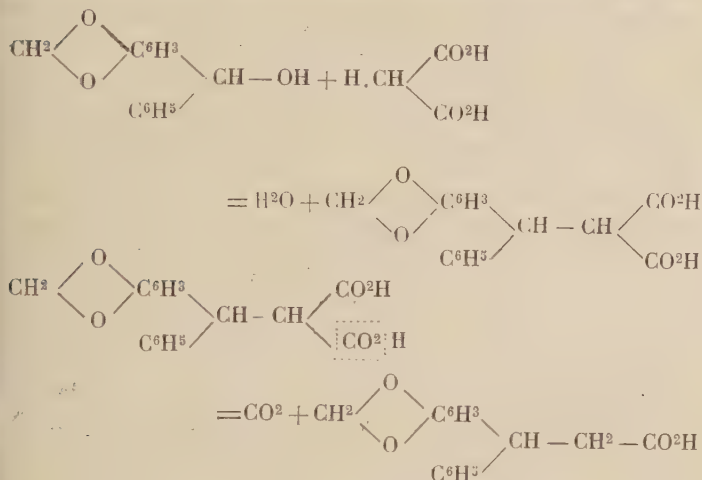
Méthylènedioxydiphénylpropionate d'argent :



Analyse. — Matière 0,298
Argent 0,085

Trouvé	Ag o/o	28,52	Théorie	28,64
--------	--------	-------	---------	-------

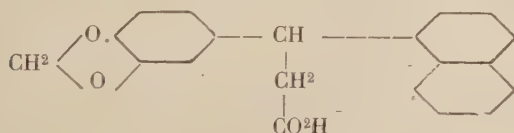
Cet acide résulte 1° de l'élimination d'une mol. d'eau entre l'OH du carbinol et un at. d'H méthylénique de l'ac. malonique ; 2° de la décarboxylation de l'acide bibasique ainsi formé, non isolé, instable dans les conditions de l'expérience.



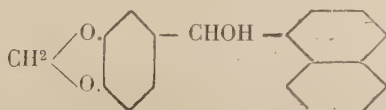
ACTION DE L'AC. MALONIQUE SUR LE MÉTHYLÈNE DIOXY-3-4

PHÉNYL α -NAPHTYL CARBINOL

ACIDE MÉTHYLÈNE DIOXY 3-4-PHÉNYL α -NAPHTYL β^2 -PROPIONIQUE



Cet acide a été obtenu en traitant 2 h. vers 115-140°, poids égaux d'ac. malonique et de méthylène dioxy-phényl-naphtyl-carbinol

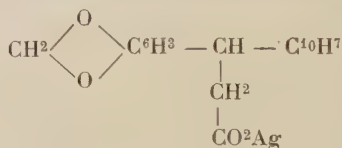


préparé lui-même par l'action du bromure de magnésium α -naphtyle sur le pipéronal.

Le produit de la réaction, épuisé par la soude diluée, chaude, laisse une petite quantité de matière insoluble et donne une solution légèrement colorée, d'où l'ac. chlorhydrique précipite des flocons blanc grisâtre. Plusieurs cristallisations dans un mélange de benzène et d'alcool absolu conduisent à un corps pur, formé de cristaux blancs, fondant à 205° , avec formation, vers 200° , de petites gouttelettes sur les parois du tube.

<i>Analyse.</i> — Matière		0 gr. 176		
		CO ²	0 gr. 4815	
		H ² O	0 gr. 0835	
Trouvé	C	74,61	Théorie pour	C 75,0
	H	5,27	C ²⁰ H ¹⁶ O ⁴	H 5,0

Méthylène dioxyphénylnaphtylpropionate d'argent

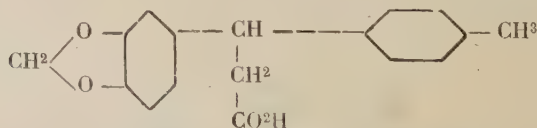


<i>Analyse.</i> — Matière		0,4436		
		Argent	0,1119	
Trouvé	Ag o/o	25,22	Théorie	Ag o/o 25,29

ACTION DE L'AC. MALONIQUE SUR LE MÉTHYLÈNE DIOXY 3-4

PHÉNYL-P TOLYL CARBINOL

ACIDE MÉTHYLÈNE DIOXY 3-4 PHÉNYL-P TOLYL $\beta\beta$ PROPIONIQUE



Cet acide a été obtenu comme les précédents par fusion

lente de l'ac. malonique avec le carbinol, préparé par l'action du pipéronal sur le bromure de magnésium p. tolyle.

L'acide purifié par cristallisation dans le benzène fond, sur le bain de mercure vers 161°.

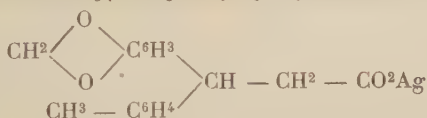
Analyse. — Matière 0,1799
 CO^2 0,473
 H^2O 0,091

Trouvé	C	71,7	Théorie	C	71,83
	H	5,68		H	5,63

Titrage. — 0 gr. 3115 équivalent à 0,05367 de SO^4H^2 .

Trouvé $\text{M} = 284$ Théorie pour $\text{C}^{17}\text{H}^{16}\text{O}^4$ $\text{M} = 284$

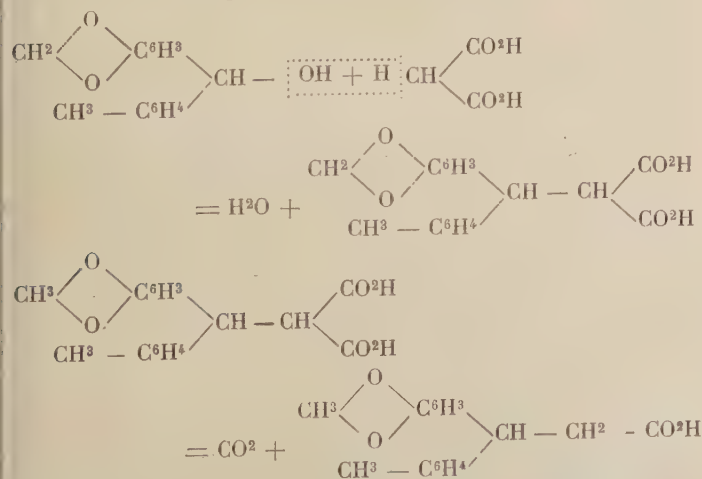
Méthylènedioxyphényltolyl propionate d'argent



Analyse. — Matière 0,3036
 Argent 0,0832

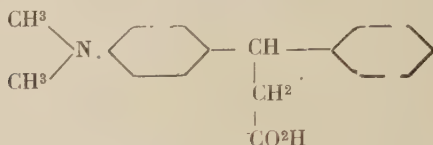
Trouvé Ag o/o 27,4 Théorie Ag o/o 27,62

La formation de cet acide résulte de la succession des deux réactions traduites par les schémas :



ACTION DE L'AC. MALONIQUE SUR LE P. DIMÉTHYLAMINO-
DIPHÉNYLCARBINOL .

ACIDE P. DIMÉTHYLAMINODIPHÉNYL β^2 PROPIONIQUE



On chauffe de 120 à 135°, l'ac. malonique 30 gr. et le carbinol 20 gr., obtenu par l'action de $\text{Mg} \begin{array}{l} \text{Br} \\ \text{C}^6\text{H}^5 \end{array}$ sur la p. diméthylaminobenzaldéhyde.

Lorsque le dégagement a cessé on ajoute encore de l'ac. malonique.

La presque totalité du produit entre en solution dans les lessives alcalines diluées. Le précipité gris verdâtre formé par acétification, donne de beaux cristaux blancs par refroidissement de sa solution benzénique.

Fusion sur le bain de mercure : 184-185°.

Analyse. — Dosage de l'azote

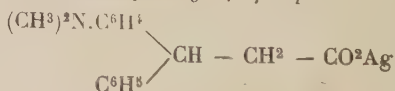
Matière	0,2964
Azote	13 cm. 2
<i>t</i>	14°
<i>P</i>	77°
<i>a</i>	1 mg. 19234.

Trouvé N o/o 5,31 Théorie pour $\text{C}^{17}\text{H}^{19}\text{O}^2\text{N}$ N o/o 5,20

Titrage. — 0,3088 équivalent à 0,05598 de SO^4H^2 .

Trouvé M = 270 Théorie M = 269

Diméthylaminodiphényl β^2 propionated'argent



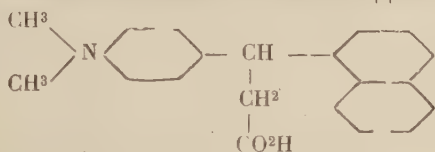
Analyse. — Matière 0,3252

Argent 0,0933

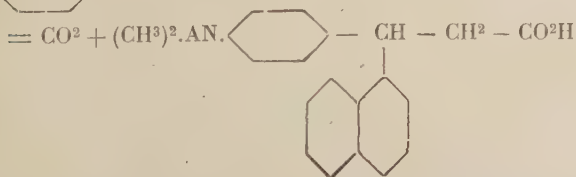
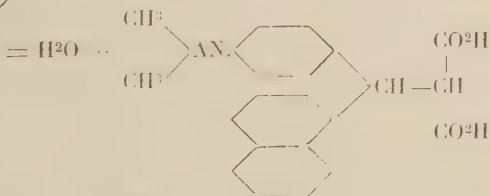
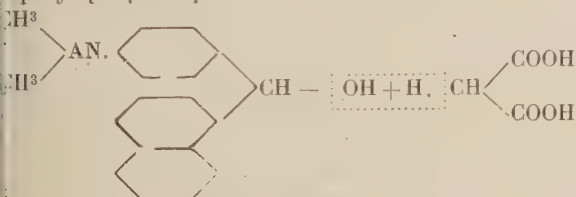
Trouvé Ag o/o 28,69 Théorie Ag o/o 28,72

ACTION DE L'AC. MALONIQUE SUR P. DIMÉTHYLAMINOPHÉNYL- α NAPHTYL-CARBINOL

ACIDE P.DIMÉTHYLAMINO-PHÉNYL- α NAPHTYL- $\beta\beta$ PROPIONIQUE



Sous l'influence d'une faible élévation de température, acide malonique et le p.diméthylaminophényl- α naphthylcarbinol ⁽¹⁾ perdent une molécule d'eau et d'anhydride carbonique en donnant naissance à l'acide p.diméthylaminophényl- α naphthyl-propionique



(1) Obtenu à l'aide des méthodes de synthèse de Grignard, par action du bromure de magnésium α naphthyle sur la p. diméthylaminobenzaldéhyde.

La réaction se produit à la température du bain-marie. Dans un verre de Bohême ou dans un ballon on introduit :

p.-diméthylaminophényl- α naphtylcarbinol	5 gr.
acide malonique	5 gr.

Les deux substances sont mélangées par agitation. Dès qu'elles subissent l'action de la chaleur, les cristaux d'acide malonique se colorent en rouge-grenat.

Puis la matière fond en se boursoufflant de bulles gazeuses. La couleur, d'abord rouge, vire vers le jaune, puis disparaît. Après 1 heure de chauffage au bain-marie, on obtient un liquide épais, visqueux, faiblement teinté en vert.

On traite par de l'eau et de la soude, à chaud ; la presque totalité entre en solution. La solution alcaline filtrée et acidulée par l'acide acétique dépose des flocons blancs, qu'on lave et sèche à 100°. Après plusieurs cristallisations dans le benzène, ce nouvel acide fond en tube étroit vers 183-185°. Il possède la formule donnée plus haut.

Analyses. -- Dosage du carbone et de l'hydrogène.

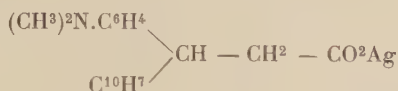
		Matière	0,194		
		CO ²	0,5615		
		H ² O	0,1145		
Trouvé	C	78,93	Théorie	C	78,99
	H	6,55		H	6,58

Dosage de l'azote

I.	{	Matière	0,4623
		Azote	15 cm. 8
		<i>t</i>	10°
		<i>p</i>	762 mgr.
		<i>a</i>	1 mgr. 20079
II.	{	Matière	0,4166
		Azote	14 cm. 6
		<i>t</i>	15°
		<i>p</i>	760
		<i>a</i>	1 mgr. 17127

		I	II			
Trouvé	N o/o	4,10	4,08	Théorie	N o/o	4,38

p.Diméthylaminophényl- α naphtyl- $\beta\beta$ proprionate
d'argent

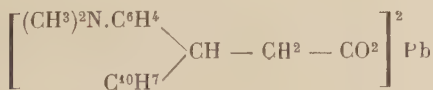


Analyses

I.	{ Matière	0,2218
	{ Argent	0,0561
II.	{ Matière	0,2539
	{ Argent	0,0644

		I	II			
Trouvé	Ag o/o	25,29	25,36	Théorie	Ag o/o	25,35

p.Diméthylaminophényl- α naphtyl- β propionate
de plomb

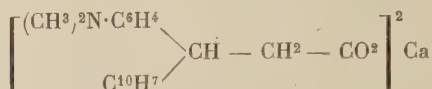


Analyse

I.	{ Matière	0,38
	{ SO ⁴ Pb	0,1385
II.	{ Matière	0,309
	{ SO ⁴ Pb	0,112

		I	II			
Trouvé	Pb o/o	24,89	24,74	Théorie	Pb o/o	24,55

*p.*Diméthylaminophényl- α naphtyl- β^2 propionate
de calcium

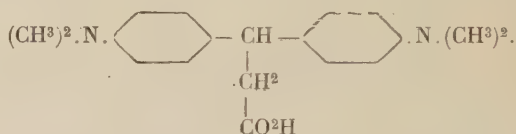


Matière 0,125

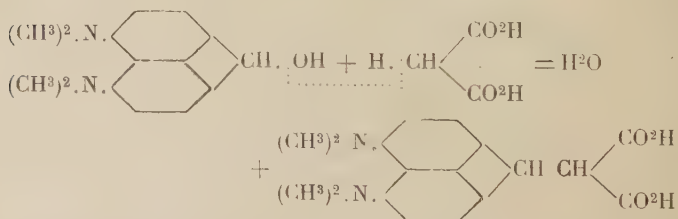
SO⁴Ca 0,025

Trouvé Ca o/o 5,88 Théorie Ca o/o 5,91

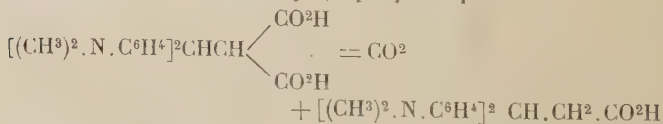
ACTION DE L'ACIDE MALONIQUE SUR LE TÉTRAMÉTHYLDIAMINO-
BENZHYDROL. ACIDE TÉTRAMÉTHYLDIAMINODIPHÉNYL- β^2 PRO-
PIONIQUE.



Ce nouvel acide résulte de l'élimination d'une molécule d'eau entre l'OH carbinolique de l'hydrol de Michler et un atome d'hydrogène méthylénique de l'acide malonique, on obtient ainsi transitoirement l'acide tétraméthyldiaminodiphényl β isosuccinique



Mais cet acide, instable à la température de la réaction, perd une molécule d'anhydride carbonique pour donner l'acide tétraméthyldiaminodiphényl β^2 propionique :



Cette réaction se produit aisément en mettant en contact les deux corps en milieu acétique à la température du bain-marie bouillant. La belle coloration bleue de l'hydrol dans l'acide acétique, disparaît peu à peu en présence de l'acide malonique.

La vitesse de condensation paraît accélérée par la présence de malonate de potassium.

On introduit dans une fiole d'Erlenmeyer placé au B.M., 5 gr. d'hydrol, 10 gr. d'acide malonique, 20 cc. d'acide acétique cristallisable. La solution possède une couleur violet foncé. Par addition de 5 gr. de malonate de potassium elle vire au vert et se décolore peu à peu en dégageant de l'anhydride carbonique.

Lorsque la liqueur ne possède plus qu'une faible coloration, on ajoute de l'eau et de la soude jusqu'à faible réaction alcaline, dissout à chaud le précipité d'abord formé, filtre et acidule très légèrement par l'acide acétique, ce qui provoque la précipitation de flocons blancs, formés de cristaux microscopiques. Après dessiccation, la matière dissoute dans du toluène chaud, additionné de quelques gouttes d'acide acétique, se dépose par refroidissement sous forme de beaux cristaux incolores fondant de 222° à 230° .

Analyses. — Dosage du carbone et de l'hydrogène

Matière	0,1752
CO ²	0,468
H ² O	0,122

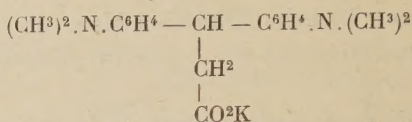
Trouvé	C	72,85	Théorie	C	73,07
	H	7,73		H	7,69

Dosage de l'azote

Matière	0,2712
Azote	19 cm. 8
<i>t</i>	10°
<i>p</i>	766
<i>a</i>	1 mgr. 20717

Trouvé N o/o 8,81 Théorie pour C¹⁹H²⁴O²N² N o/o 8,97.

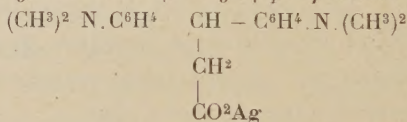
Tétraméthylldiaminodiphényl β propionate de potassium



La solution de l'acide dans la quantité nécessaire d'eau et de CO^3K^2 , filtrée, évaporée au B.M., se trouble et *abandonne une huile surnageante*. En poursuivant la concentration, l'huile se solidifie, lorsque la plus grande partie de l'eau a disparu. Après dessiccation complète, on dissout le produit dans du benzène bouillant, contenant un peu d'alcool. Par refroidissement le sel de potassium cristallise pur.

Matière	0,3292
SO^4K^2	0,0842
Trouvé K o/o	11,46
Théorie K o/o	11,14.

Tétraméthylldiaminodiphényl β propionate d'argent



Analyses

I.	{ Matière	0,3197
	{ Argent	0,0822
II.	{ Matière	0,347
	{ Argent	0,0895

	I	II	Théorie pour
Trouvé Ag o/o	25,71	25,79	$\text{C}^{19}\text{H}^{23}\text{O}^2\text{AgN}^2$ Ag o/o 25,77

LABORATOIRE DE CHIMIE ORGANIQUE.
Faculté des Sciences de l'Université de Lille.

Le Gérant : F. AMIRAULT.

SOMMAIRE

du N° de JANVIER-FÉVRIER 1920

Synthèse biochimique des disaccharides : Glucobioses, galactobioses, par E. BOURQUELOT	5
Contribution à l'étude des chloroformiates de méthyle chlorés, par MM. A. KLING, D. FLORENTIN, A. LASSIEUR et R. SCHMUTZ.	44
Sur quelques combinaisons du zirconium et sur l'hydrolyse de ses sels, par Ed. CHAUVENET.	59
Synthèse d'acides par l'action des anhydrides d'acides sur des alcools à noyau pyranique. — Remplacement de l'oxydyle par les radicaux éthyloïque — $\text{CH}^2\text{CO}^2\text{H}$ ou alkyléthylloïque — $\text{CH} \begin{matrix} \text{CO}^2\text{H} \\ \text{R} \end{matrix}$, par R. FOSSE	87
Synthèse d'acides monobasiques par l'action de l'acide malonique sur les benzhydrols substitués. — Remplacement de l'OH par le radical éthyloïque $\text{CH}^2\text{CO}^2\text{H}$, par R. FOSSE	105

MASSON ET C^{IE}, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS-VI^e

Vient de paraître :

MANUEL PRATIQUE DE MÉTÉOROLOGIE

PAR

J. ROUCH

L' de vaisseau, chef du service météorologique de la marine,
ancien chef du service météorologique aux armées.

Un volume de 148 pages, 25 figures et 27 cartes en couleurs. . 6 fr. 50 net.

MASSON ET C^{IE}, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS-VI^e

Vient de paraître :

TRAITÉ
DE
CHIMIE ANALYTIQUE
APPLIQUÉE

Méthodes et règles pour l'examen chimique
des principaux produits industriels et alimentaires

PAR

Le professeur VITTORIO VILLAVECCHIA

Traduit en français et annoté par Paul NICOLARDOT, docteur ès sciences,
membre de la Commission Internationale d'analyse.

Il n'existe pas en langue française de traité de chimie analytique général auquel un chimiste non spécialisé puisse recourir lorsqu'il a besoin d'effectuer un essai de réception, un contrôle de fabrication, une recherche analytique particulière.

Dans cet ouvrage, les différentes matières produites par les industries les plus diverses sont classées par chapitres bien définis et pour l'analyse de ces matières il n'est indiqué en général qu'une méthode, celle que la pratique a montré être la meilleure.

L'ouvrage de M. Villavecchia est donc *un véritable dictionnaire d'analyse chimique* et sa place est toute marquée parmi les livres dont les chimistes font un usage journalier.

Le Commandant Nicolardot, qui a traduit le volume, l'a complètement *adapté* aux besoins français.

Tome I, 1 vol. de 526 pages, avec 58 figures et 51 gravures dans le texte
(MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS). Prix 24 fr. net

Le Tome II paraîtra en Juin 1920.